

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004421
 (43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl. G03C 7/407
 G03C 1/047
 G03C 7/34
 G03C 7/42
 G03C 11/00

(21)Application number : 2002-210039 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (22)Date of filing : 18.07.2002 (72)Inventor : SOEJIMA SUSUMU

(30)Priority
 Priority number : 2002122385 Priority date : 24.04.2002 Priority country : JP

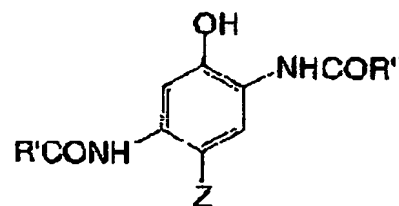
(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method which excels in color purity, adaptability to fast and high production processing, and color image preservation properties after processing and more specifically, which suppresses color smear when stored after color image formation while improving the cyano color purity.

SOLUTION: The image forming method comprises subjecting a silver halide color photographic sensitive material to image exposure, then to a development processing including a color developing step, bleach-fixing step and rinsing step, in which the photosensitive material contains at least one kind selected from the compounds expressed by the general formula (1) in at least one layer of a red photosensitive silver halide emulsion layer and in which the ratio of the total nonvolatile oil soluble content/gelatin of the red photosensitive silver halide emulsion layer is 0.7 to 1.1, the total coating amount of the gelatin of the photograph composition layers is 4.0 to 7.0 g/m² and the calcium content of the rinsing solution in the final processing bath of the rinsing step is ≤5 mg/l. In the general formula (1), R' and R'' respectively independently denote substituents; Z denotes a hydrogen atom or a group which can be detached in coupling reaction with an oxidant of an aromatic primary amine color developing agent.

一般式 (1A)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2005
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4421

(P2004-4421A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004. 1. 8)

(51) Int. Cl. ⁷		F 1	テーマコード (参考)	
GO3C	7/407	GO3C	7/407	2H016
GO3C	1/047	GO3C	1/047	2H023
GO3C	7/34	GO3C	7/34	
GO3C	7/42	GO3C	7/42	
GO3C	11/00	GO3C	11/00	501
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 77 頁)				
(21) 出願番号	特願2002-210039 (P2002-210039)	(71) 出願人	000005201	
(22) 出願日	平成14年7月18日 (2002. 7. 18)		富士写真フイルム株式会社	
(31) 優先権主張番号	特願2002-122385 (P2002-122385)	(74) 代理人	100079049	神奈川県南足柄市中沼210番地
(32) 優先日	平成14年4月24日 (2002. 4. 24)		弁理士 中島 淳	
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100084995	弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279	弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025	弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	副島 晋	
			神奈川県南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
最終頁に続く				

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】色純度が優れ、迅速高生産処理適性、処理後色像保存性に優れ、さらに詳しくは、シアン色純度を良化しつつ、色像形成後保存時の色滲みを抑制する画像形成方法を提供すること。

【解決手段】ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、カラー発色現像工程、漂白定着工程およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法において、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式 (I A) で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有し、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の総不揮発性油溶分/ゼラチン比が0.7以上1.1以下であり、写真構成層のゼラチン総塗設量が4.0 g/m²以上7.0 g/m²以下であり、リンス工程の最終処理浴におけるリンス液のカルシウム含有量が5 mg/リットル以下であることを特徴とする画像形成方法である。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、カラー発色現像工程、漂白定着工程およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法において、

前記赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (I A) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有し、

10

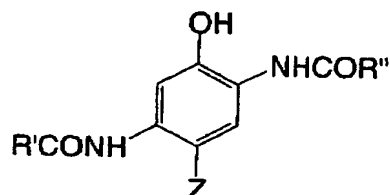
前記赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比が 0.7 以上 1.1 以下であり、

前記写真構成層のゼラチン総塗設量が 4.0 g/m^2 以上 7.0 g/m^2 以下であり、

前記リンス工程の最終処理浴におけるリンス液のカルシウム含有量が 5 mg/l リットル以下であることを特徴とする画像形成方法。

【化 1】

一般式 (I A)



20

(一般式 (I A) 中、 R' および R'' は各々独立に置換基を表し、 Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。)

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた画像形成方法に関し、迅速高生産性適性を確保しながら、保存時の画像保存性を改良した画像形成法に関するものである。更に詳しくは、優れた色再現性を有し薄層化したハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像処理のリンス工程（水洗及び／又は安定化工程）における水洗安定化する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、写真処理サービス業界においては、ユーザーに対するサービス向上の一環として、また生産性向上の手段として迅速に処理できる高画質な写真感光材料が望まれている。この要望に応えるために、現在は高塩化銀乳剤を含有する写真感光材料（以後「高塩化銀プリント材料」とも呼ぶ）を発色現像時間 45 秒で処理し、現像工程開始から乾燥工程完了までのトータル処理時間を約 4 分で行う迅速処理が通常行われている（例えば富士写真フイルム（株）製カラー処理 CP-48S 等）。しかしながら、他のカラー画像作製方式（例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジェット方式）の画像作製の迅速性と比べれば、この高塩化銀プリント材料の迅速現像処理システムでも、未だ満足のいく迅速性とはいえず、高塩化銀カラープリント材料の現像開始から乾燥終了までのトータル処理時間が 1 分を切るレベルの超迅速処理が望まれている。

40

【0003】

50

そのために、当業界では超迅速化適性の向上手段の様々な検討および努力が図られてきた。例えば、超迅速処理適性の向上の手段として、▲1▼高活性カプラーや発色色素の分子吸光係数の大きいカプラーの採用による有機素材塗設量の減量、並びに親水性バインダー塗設量の削減、▲2▼現像速度の速いハロゲン化銀乳剤の採用、などが検討されている。また、発色現像速度の最も遅いハロゲン化銀乳剤層（従来のカラープリント材料ではイエローカプラー含有層が当てはまる）を支持体から遠い側に塗設することで現像の迅速化を図る方法が知られており、例えば特開平7-239538号、特開平7-239539号に開示されている。更に、特開2000-7673号に、迅速化を目的としてハロゲン化銀感光材料に塗設されるバインダー量と油溶分量、及び迅速処理における白地の濃度を規定している。

10

【0004】

ゼラチンバインダーを低減することは、処理液中の発色現像主薬のハロゲン化銀感光材料への取り込みを促進するため迅速化に貢献するが、ハロゲン化銀写真感光材料中に存在する油滴及び発色後の色素分散油滴の保護コロイド能を低下させ、色像滲み等、画像保存性に破綻を来すことになる。更に、迅速処理時の増感色素やイラジエーション防止染料の残存による白地を悪化を低減するために、水洗安定化浴に水洗促進剤の添加やイエロー味抑制のために蛍光増白剤を添加することが特開2000-7673号等に開示されているが、洗浄促進のためにゼラチンバインダー中に存在する塩が、保護コロイド能を低下させ、やはり色像滲み等、画像保存性に破綻を来すことになる。

【0005】

一方、他のカラー画像形成方式（例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジェット方式）と比較して、特にシアン発色色素の色分解能が劣っており、特開平5-150418号、特開11-212225号に画像保存性を良化しながら色純度向上に関する記載がある。しかし、迅速処理適性と色滲みを考慮した色像安定性、更に色純度良化全てを満たし、他カラー画像方式に圧倒的優位性を保持する画像形成方法については、未だ見いだされていない。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、色純度が優れ、迅速高生産処理適性、処理後色像保存性に優れる画像形成方法を提供することにある。更に詳しくは、シアン色純度を良化しつつ、色像形成後保存時の色滲みを抑制する画像形成方法を提供することである。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意研究を重ね、本発明の上記課題が以下の構成により達成されることを見だし、本発明を完成させるに至ったものである。即ち、本発明は、

（1）支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、カラー発色現像工程、漂白定着工程およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法において、

40

前記赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式（IA）で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有し、

前記赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比が0.7以上1.1以下であり、

前記写真構成層のゼラチン総塗設量が4.0 g/m²以上7.0 g/m²以下であり、

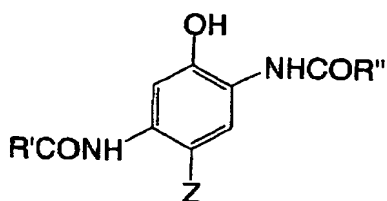
前記リンス工程の最終処理浴におけるリンス液のカルシウム含有量が5 mg/リットル以下であることを特徴とする画像形成方法。

【0008】

50

【化 2】

一般式 (I A)



10

【0009】

(一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。)

【0010】

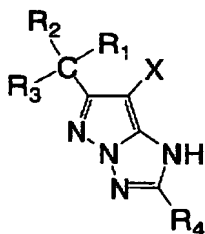
(2) 前記緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-I I) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有し、前記緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層の総不揮発性油溶分/ゼラチン比が 0.8 以上 1.1 以下であること特徴とする前記 (1) に記載の画像形成方法。

20

【0011】

【化 3】

一般式 (M-II)



30

【0012】

(一般式 (M-I I) 中、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。X は水素原子又は芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

【0013】

(3) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、1 画素当たりの露光時間が 10⁻³ 秒以下で走査露光することを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の画像形成方法。

40

【0014】

(4) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗布銀量が、0.47 g/m² 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明について詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、像様露光した後、現像処理を施して画像を形成する。

【0016】

まず、ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、画像情報に基づいて像様露光されるが、露光

50

方式としては、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0017】

このような走査露光光源を使用する場合、感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光におけ1画素当たりの露光時間を、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-3} 秒以下、より好ましくは 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。なお、本発明の効果は、高照度露光時に相反則不軌を生じ、シャドウ部の銀現像が起こりにくい条件で、より効果を発現しやすいが、低照度露光でも同様の効果が得られる。

【0018】

半導体レーザー光源として具体的には、波長430～450nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長：約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長：約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0019】

特に、発振波長430～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光することが好ましく、青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

【0020】

像様露光は、ハロゲン化銀感光材料の同一感光層（乳剤層）に対し複数回行ってもよく、その場合は少なくとも3回以上行うことが好ましい。特に好ましくは露光時間が 10^{-4} ないし 10^{-8} 秒であり、露光時間が 10^{-5} ないし 10^{-8} 秒の場合は少なくとも8回の露光をすることが好ましい。光源としては、上述したガスレーザー、固体レーザー（LD）、LED（無機、有機）、スポットを絞ったXe光源など何でもよいが、特に固体レーザー、LEDが好ましい。光源は、各色素形成層の感色波長に分光されていることが必要であるが、このために適当なカラーフィルター（色素含有、または蒸着など）やLDまたはLEDの発振波長を選択して用いてもよい。更に、両者を組み合わせて用いてもよい。光源のスポット径は特に限定はないが、光強度の半値巾で5ないし250μmが好ましく、特に10ないし100μmが好ましい。スポットの形状は、円形、楕円形、矩形の何れでも良い。1スポットの光量分布はガウス分布になっていてもよいし、比較的強度の一定した台形になっていてもよい。特に、光源は1つでもよいが複数個の光源を並べたアレでもよい。

【0021】

像様露光は、好適には走査露光にて行なわれ、光源を走査してもよいし感光材料を走査してもよい。またその両者を走査してもよい。

【0022】

ここで、1回の露光時間は、以下の式で定義される。

露光時間＝スポット径／光源の移動速度（または感光材料の移動速度）

このスポット径とは、走査露光に使用される光源が露光時に移動する方向のスポットの径（半値幅、単位： μm ）をいう。また光源の移動速度とは、走査露光に使用される光源が単位時間あたりに移動する速度（単位： $\mu\text{m}/\text{秒}$ ）をいう。一般に、スポット径は画素の径と同じである必要はなく、それより大きくても小さくても良い。本発明で言う露光回数とは、感光材料上の1点（画素）に対し同一感色性層に感ずる光の照射回数であり、複数回照射の場合にはその中で最大露光強度の露光に対し、1／5以上の強度の露光回数を言う。従って、1／5未満の露光や迷光、スポット間の重なりは、回数に含まない。

【0023】

なお、これらの光源を用いた走査露光方式に限らず、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される露光方式や、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式でも行うことができる。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0024】

また、感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0025】

そして、像様露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、現像処理を施される。現像処理には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、カラー発色現像液を用いるカラー現像工程、漂白定着液を用いる漂白定着工程、及びリンス液（水洗水及び／又は安定化液）を用いるリンス工程（水洗水及び／又は安定化工程）が含まれ、ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、各工程において各処理液に順次浸すことで現像処理される。これら現像処理は、これらに限定されず、各工程間に中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。漂白定着工程は、漂白定着液による一工程、又は漂白液及び定着液による漂白工程と定着工程から成る二工程によって行われてもよい。

【0026】

リンス工程は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に付着又は吸蔵された処理液成分、並びに処理の過程で不要となった感光材料構成成分を洗い出すことによって、処理後の性能を確保するための工程である。そして、リンス工程は、2槽以上の多数槽で構成するのが望ましく、好ましくは2～6槽、より好ましくは2～4槽で構成し、かつリンス液補充液の量を処理する感光材料の単位面積当たり前浴からの持込み量の2～50容量倍、好ましくは、3～30倍の量で、多段向流方式で補充するのがよい。

【0027】

リンス工程の最終処理浴におけるリンス液（水洗水及び／又は安定化液）は、そのカルシウム含有量が5mg／リットル以下である必要があり、好ましくは3mg／リットル以下である。1つの処理浴によりリンス工程を行う場合、その処理浴で用いるリンス液のカルシウム含有量を上記範囲とし、2つ以上の処理浴により多段でリンス工程を行う場合、少なくとも最終処理浴で用いるリンス液のカルシウム含有量が上記範囲とし、好ましくは、最前浴を除く処理浴のリンス液のカルシウム含有量を上記範囲とすることがよい。

【0028】

リンス液におけるカルシウム含有量を上記範囲とするには、公知の種々の方法により行うことができるが、具体的には例えば、イオン交換装置又は逆浸透装置を用いることで好適に上記範囲とすることができる。また、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法も極めて有効に適用させることもできる。

【0029】

イオン交換装置としては、公知の装置を用いることができるが、具備するイオン交換樹脂としては、各種カチオン交換樹脂が使用可能であり、Ca、MgをNaと置換するNa型のカチオン交換樹脂を用いるのが好ましい。又、H型のカチオン交換樹脂も使用可能であるが、この場合、リンス液のpHが酸性になるため、OH型アニオン交換樹脂とともに用いるのがよい。

10

なお、イオン交換樹脂はスチレンージビニルベンゼン共重合体を基体とし、イオン交換基としてスルホン基を有する強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。このようなイオン交換樹脂の例として、例えば三菱化成（株）製商品名ダイヤイオンSK-1B或いはダイヤイオンPK-216などを挙げることができる。これらのイオン交換樹脂の基体は、製造時の全モノマー仕込量に対し、ジビニルベンゼンの仕込量が4～16%のものが好ましい。H型のカチオン交換樹脂と組合せて用いることができるアニオン交換樹脂としてはスチレンージビニルベンゼン共重合体を基体とし、交換基として3級アミン又は4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂が好ましい。このようなアニオン交換樹脂の例としては例えば同じく三菱化成（株）製の商品名ダイヤイオンSA-10A或いはダイヤイオンPA-418などを挙げることができる。これらイオン交換樹脂によって、リンス液中のカルシウムを除去するには、公知の方法を全て用いることができるが、好ましくは、イオン交換樹脂を充てんしたカラム内に通水することが好ましい。リンス液を通液する際の速度は、1時間当り、樹脂体積の1～100倍であり、好ましくは5～50倍である。

20

【0030】

逆浸透処理装置としては、公知の装置を用いることができるが、具備する逆浸透膜としては、酢酸セルロース膜、エチルセルロース・ポリアクリル酸膜、ポリアクリロニトリル膜、ポリビニレンカーボネート膜、ポリエーテルサルホン膜等を好適に用いることができる。また、逆液圧力は通常5～60kg/cm²が用いられるがカルシウム含有量を上記範囲とするためには30kg/cm²以下で十分であり、10kg/cm²以下の低圧逆浸透装置と称せられるものでも十分用いることができる。

30

なお、逆浸透膜の構造としては、スパイラル型、チューブラー型、ホローファイバー型、ブリーツ型、ロッド型のいずれも用いることができる。

【0031】

リンス液の溶媒としては水が用いられるが、この水の導電率は10μS/cm以下であることが好ましく、より好ましくは5μS/cm以下である。このような導電率を有する水を得るには、上述したようなイオン交換装置などでイオン交換されたイオン交換水が好適に用いられる。

【0032】

リンス液には、効用は大きくはないが必要があれば処理剤を添加することもできる。このような処理剤としては、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。また、残存するマゼンタカプラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ピルジンアルデヒドなどのアルセヒド類、米国特許第4786583号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平2-153348号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第4921779号に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、押収特許公開公報第504609号、同519190号などに記

40

50

載のアゾリルメチルアミン類などを添加してもよい。更に、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることもできる。

【0033】

これら各現像液は、通常、補充されつつ使用される。好ましくは、カラー発色現像液の補充量は感光材料1m²あたり20ml～60mlで、漂白定着液の補充量は感光材料1m²あたり20ml～50mlであり、且つリンス液（水洗水及び／又は安定化液）の補充量はリンス液全体で50ml～1000mlであり、さらに現像処理されるハロゲン化銀カラー写真感光材料の面積に応じて補充することもできる。

【0034】

ここで、発色現像時間（即ちカラー発色現像工程を行う時間）は45秒以下が好ましく、
より好ましくは30秒以下、さらに好ましくは28秒以下、特に好ましくは25秒以下6
秒以上、最も好ましくは20秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間（即ち漂白定
着工程を行う時間）は好ましくは45秒以下が好ましく、より好ましくは30秒以下、さ
らに好ましくは25秒以下6秒以上、特に好ましくは20秒以下6秒以上である。また、
リンス（水洗又は安定化）時間（即ちリンス工程を行う時間）は、90秒以下が好ましく、
より好ましくは30秒以下、さらに好ましくは30秒以下6秒以上である。

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着
液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が
発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離
れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）
との両者の合計を発色現像時間をいう。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着
液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、リンス（水洗又は
安定化）時間とは、感光材料がリンス液（水洗又は安定化液）中に入ってから乾燥工程に
向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0035】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理
が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の持込み
量を減じる観点から現像処理（リンス工程）を行った後すぐにスクイズローラや布などで
水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度
を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早め
ることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾
燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることが
できる。

【0036】

このようにして、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に画像が出力される。

【0037】

以下、本発明の画像形成方法のその他の好適な形態について説明する。

本発明の画像形成方法は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせること
で好ましく用いることができる。現像システムとしては、特開平10-333253号
公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載
の感光材料搬送装置、特開平11-215312号公報に記載の画像読取装置を含む記録
システム、特開平11-88619号公報並びに特開平10-202950号公報に記載
のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の
遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び米国特許第6,297,87
3B1号明細書に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0038】

また、走査露光方式については、後述する表1に掲示した特許に詳しく記載されている。

【0039】

また、像様露光する際、米国特許第4,880,726号明細書に記載のバンドストップ
フィルターを用いることが好ましい。これによって光混色が取り除かれ、色再現性が著し

く向上する。

さらに、欧州特許EP0789270A1明細書や同EP0789480A1号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0040】

また、現像処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、下記表1に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0041】

代表的には、発色現像処理として、富士写真フィルム社製ミニラボ「PP350」、処理剤としてCP48Sケミカルを用い、感光材料に平均濃度のネガフィルムから像様露光を行い発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍になるまで連続処理を行った処理液にて処理を行うものがある。

【0042】

処理剤のケミカルとしては、富士写真フィルム社製等でも構わない。

【0043】

また、現像処理方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式なども用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。

【0044】

アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬又はその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0045】

また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗又は安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0046】

アクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗及び安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0047】

以下、本発明の画像形成方法に適用されるハロゲン化銀カラー感光材料（以下、感光材料という）について説明する。

感光材料は、支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有する。前記イエロー色素形成カプラーを含有するハロ

10

20

30

40

50

ゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0048】

感光材料は、イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する非感光性親水性コロイド層として、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

10

【0049】

感光材料は、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に、シアン色素形成カプラーとして、後述する一般式（I A）で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有し、且つ赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比が0.7以上1.1以下であり、写真構成層の総塗設量が 4.0 g/m^2 以上 7.0 g/m^2 以下である感光材料である。また、緑感性ハロゲン化銀乳剤層には、マゼンタ色素形成カプラーとして、後述する一般式（M-I）（特に一般式（M-I I））で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有し、且つ緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比が0.8以上1.1以下であることが好適である。

【0050】

20

ここで、不揮発性油溶分／ゼラチン比とは、それぞれの塗設グラム数の比率で表され、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の場合、0.7以上1.1以下である必要があり、より好ましくは0.8以上1.1以下、更に好ましくは0.9以上1.0以下である。また、緑感性ハロゲン化銀乳剤層の場合、0.8以上1.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.9以上1.0以下である。

【0051】

この不揮発性油溶分とは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に種々の目的で添加されるものであり、27℃の水100g当たりの溶解量が0.1g以下であり、沸点が150℃以上のものを言う。これら不揮発性油溶分は、発色現像主薬と反応して色素となる化合物（カプラー）や、不要な紫外線をカットする紫外線吸収剤、出来上がった画像の堅牢性を良

30

【0052】

感光材料における写真構成層中のゼラチン総塗設量は、即ち支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、 4.0 g/m^2 以上 7.0 g/m^2 以下が必要であり、好ましくは 4.5 g/m^2 以上 6.5 g/m^2 以下、最も好ましくは 5.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下である。親水性バインダー量が上記範囲よりも多いと発色現像処理の迅速性を損なう、ブリックス褪色の悪化、リンス工程（水洗及び／又は安定化工程）の迅速処理性を損なう、などにより本発明の効果が低下することがある。また、ゼラチン（親水性バインダー）量が上記範囲よりも

40

【0053】

ハロゲン化銀乳剤について説明する。

ハロゲン化銀乳剤の粒子形状は、特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面又は $\{111\}$ 面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体あるいは14面体粒子であることが更に好ましい。

50

【0054】

ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀を含有しており、該塩化銀の含有率は90モル%以上であることが好ましく、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は93モル%以上がより好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

また、ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀及び／又は沃化銀を含有していることが好ましい。臭化銀含有率としては、硬調で潜像安定性に優れることから、0.1～7モル%であることが好ましく、0.5～5モル%であることが更に好ましい。沃化銀含有率としては、高照度露光で高感度かつ硬調であることから0.02～1モル%であることが好ましく、0.05～0.50モル%が更に好ましく、0.07～0.40モル%が最も好ましい。

また、ハロゲン化銀乳剤は、沃臭塩化銀乳剤であることが好ましく、上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀乳剤が更に好ましい。 10

【0055】

ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び／又は沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、少なくともいずれか最低1個の含有相、好ましくはそれぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。 20

【0056】

ハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが好ましい。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点又は極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナー又はエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。 30

【0057】

ハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。 40

【0058】

ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にある方が、粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい 50

。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0059】

ハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0060】

ハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、又は臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリ若しくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。あるいは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0061】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0062】

ハロゲン化銀乳剤に含まれる全粒子の球相当径の変動係数は、20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。ここで、本明細書において粒子の球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。ハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。

【0063】

ハロゲン化銀乳剤に含まれる粒子の球相当径は、0.6 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であることが好ましく、0.4 μm 以下であることが更に好ましい。なお、ハロゲン化銀粒子の球相当径の下限は、0.05 μm が好ましく、0.1 μm がより好ましい。球相当径0.6 μm の粒子は、辺長約0.48 μm の立方体粒子に相当し、球相

当径 0.5 μm の粒子は辺長約 0.4 μm の立方体粒子に相当し、球相当径 0.4 μm の粒子は辺長約 0.32 μm の立方体粒子に相当する。

【0064】

ハロゲン化銀乳剤は、イリジウムを含有することが好ましい。イリジウムは、イリジウム錯体を形成していることが好ましく、6個のリガンドを有しイリジウムを中心金属とする6配位錯体が、ハロゲン化銀結晶中に均一に取り込ませるために好ましい。本発明で用いられるイリジウムの一つの好ましい態様としては、Cl、Br又はIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、Br又はIが混在していてもよい。Cl、Br又はIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0065】

6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例としては、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5]^{3-}$ および $[\text{IrI}_6]^{3-}$ を挙げるが、これらに限定されない。

【0066】

イリジウムの他の好ましい態様としては、ハロゲン及びシアン以外のリガンドを少なくとも1個有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、 H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾール、チアジアゾール又は置換チアジアゾールをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、少なくとも1個の H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。更に、1個若しくは2個の5-メチルチアゾール、2-クロロ-5-フルオロチアジアゾールまたは2-ブロモ-5-フルオロチアジアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が最も好ましい。

【0067】

少なくとも1個の H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例としては、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OH})\text{Br}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OCN})\text{Cl}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{thiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ および $[\text{Ir}(2\text{-bromo-5-fluorothiadiazole})\text{Cl}_5]^{2-}$ を挙げるが、これらに限定されない。

【0068】

ハロゲン化銀乳剤は、上記のイリジウム錯体以外に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等のCNリガンドを有するFe、Ru、ReまたはOsを中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、更にRu、ReまたはOsを中心金属とするペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体や、Cl、Br又はIをリガンドとして有するRhを中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。これらのリガンドは一部アクア化していてもよい。

【0069】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらの金属錯体は、種類によって最適量は異なるが、粒子形成中に銀1モル当たり1×1

10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-9} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。

【0070】

これらの金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0071】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号公報、特開平2-125245号公報、特開平3-188437号公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号明細書及び同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。 20

【0072】

ハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独若しくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0073】

金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。 30

【0074】

有機配位子(有機化合物)を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金(I)メソイオン複素環類、例えばビス(1,4,5-トリメチル-2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金(I)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オーレート(I)5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金(I)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒダントイナート)金(I)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金(I)化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金(I)化合物を発生させてもよい。 40

【0075】

また、米国特許第3,503,749号に記載されている金(I)チオレート化合物、特 50

開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0076】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure, 37154)、ソリッド ステート イオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0077】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、AuCh-を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。AuCh-を放出可能な分子とは、例えば、AuCh-Lで表される金化合物が挙げられる。ここで、LはAuChと結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、Ch-Lとともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩(α金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等)、セレン糖のAu(I)塩(金パーアセチルセレングルコース、金パーアセチルセレンマンノース等)、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレン糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0078】

ハロゲン化銀乳剤には、上記の金増感と他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0079】

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁~第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物(該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ)も好ましく用いられる。

【0080】

ハロゲン化銀乳剤には、その保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類(特に一般式(S1)で表されるもので、段落番号0036~0071は本願の明細書に取り込むことができる。)、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類(例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンジスルホン酸及びこれらの塩など)、米国特許第5, 556, 741号明細書の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類(米国特許第5, 556, 741号明細書の第4欄の第56行~第11欄の第22行

の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる)、特開平11-102045号公報の一般式(I)~(III)で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【0081】

ハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄~第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0082】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モル当り、 0.5×10^{-6} モル~ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル~ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0083】

以下、感光材料についてさらに詳細に説明する。

感光材料における写真構成層中の総塗布銀量は、 0.47 g/m^2 以下が好ましく、より好ましくは 0.25 g/m^2 以上 0.47 g/m^2 以下である。更に好ましくは 0.25 g/m^2 以上 0.45 g/m^2 以下である。更には 0.25 g/m^2 以上 0.40 g/m^2 以下が好ましい。

【0084】

感光材料には親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、必要に応じて他のゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと併せて用いることができる。本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよく、また牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましくは牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。

【0085】

感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27~76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール染料、シアニン染料)を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0086】

感光材料には、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層(支持体側)に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域(通常のプリンター露光においては $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$)

mの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長)において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0087】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号の第4~13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号の第18~26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同3,459,563号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0088】

感光材料は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0089】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

感光材料において、青感光性ハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀乳剤は、ネガのイエローマスクや露光時の光源であるハロゲンの分光特性上、緑感光性ハロゲン化銀乳剤や赤感光性ハロゲン化銀乳剤に対して相対的に高感度であることが好ましい。そのため、青感光性乳剤の粒子辺長が、他層の粒子辺長と比較して大きいことが好ましい。更に、一般に知られているイエローカプラー発色色素のモル吸光係数は、マゼンタカプラー発色色素やシアンカプラー発色色素と比較して低く、イエローカプラー塗設量増加に伴い青感光性乳剤塗設量も増加する傾向にある。このため、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層は、引っ掻き等、感光材料表面からの圧力に対する耐性を考慮すると他層と比較して不利であり、支持体に近い側に位置することが好ましい。

【0090】

即ち、イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該ハロゲン化銀乳剤層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、Blix退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。

【0091】

感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材(添加剤など)及び写真構成層(層配置など)、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号に

記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0092】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカ
プラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（
着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表 10
に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0093】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または かぶり防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンブルー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローブルー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタブルー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
ブルーの乳化分散 法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

10

20

30

40

【0094】

感光材料には、色素形成カプラーは(本明細書中、カプラーともいう)、写真性有用物質、その他高沸点有機溶媒に加え、ともに乳化分散し、分散物として感光材料に組み込む。この液を親水性コロイド中、好ましくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤の分散剤と共に超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により微粒子状に乳化分散し、分散物を得る。

高沸点有機溶媒は、特に制限するものではなく、通常のもので用いられ、例えば米国特許第2,322,027号、特開平7-152129号に記載のものが挙げられる。

また、高沸点有機溶媒と共に補助溶媒を用いることができる。補助溶媒の例としては、酢 50

酸エチル、酢酸ブチル等の低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、s-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテートやシクロヘキサノン等が挙げられる。

【0095】

更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用する事が出来る。またこれらの有機溶媒は2種以上を組み合わせることもできる。

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

10

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、 $0.04 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N4 (コールターエレクトロニクス社)等を用いて測定できる。

【0096】

高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法において、全使用シアンカプラー質量に対する高沸点有機溶媒の質量比は任意にとり得るが、好ましくは0.1以上10.0以下であり、更に好ましくは0.3以上7.0以下、最も好ましくは0.5以上5.0以下である。また、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。

20

【0097】

また、白地の色味調節のために本発明に用いられる乳化物中に色味付け顔料を共乳化してもよく、本発明の感光材料に使用するカプラー等の写真用有用化合物を溶解する有機溶媒中に共存させ、共乳化して乳化物として調製してもよい。

【0098】

感光材料に用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355, 660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。

30

また、本発明はWO-98/33760号の一般式(II)及び(III)、特開平10-221825号の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0099】

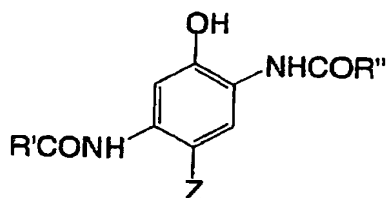
感光材料に使用可能なシアン色素形成カプラー(単に、「シアンカプラー」という場合も有る)としては、下記一般式(IA)で表される化合物が挙げられる。感光材料には、シアン色素形成カプラーとして下記一般式(IA)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種が含有するが、他のシアンカプラーを併用してもよい。下記一般式(IA)で表される化合物について説明する。

40

【0100】

【化4】

一般式 (I A)



10

【0101】

一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。

【0102】

ここで、特に断らない限り、以下の「アルキル」という用語は、不飽和または飽和で直鎖または分岐鎖のアルキル基（アルケニルおよびアラルキルを含む）を指し、3～8個の炭素原子を有する環式アルキル基（シクロアルケニルを含む）を含み、「アリール」という用語は、具体的には、縮合アリールを含む。

【0103】

20

一般式 (I A) 中、R' および R'' は、未置換であるかまたは置換されているアルキル基、アリール基、アミノ基、もしくはアルコキシ基、あるいは窒素、酸素、および硫黄から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含有している5～10員の複素環（この環は未置換であるか、または置換されている）から独立に選ばれるのが好ましい。

【0104】

一般式 (I A) 中、R' および/または R'' がアミノまたはアルコキシ基である場合、それらは、例えば、ハロゲン、アリールオキシ、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基で置換されていてもよい。しかしながら、好適には、R' および R'' は、未置換であるかまたは置換されているアルキルもしくはアリール基、あるいはピリジル、モルホリノ、イミダゾリル、またはピリダゾリル基などの5～10員の複素環から独立に選ばれる。

30

【0105】

一般式 (I A) 中、R' は、例えば、ハロゲン、アルキル、アリールオキシ、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基（さらに置換されていてもよい）で置換されているアルキル基であるのがより好ましい。R'' がアルキル基である場合、それも同様に置換されていてもよい。

【0106】

しかしながら、R'' は、好ましくは、未置換アリールであるか、あるいは、例えばシアノ、クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード、アルキルもしくはアリールカルボニル、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル、アシルオキシ、カルボンアミド (c a r b o n a m i d o)、アルキルもしくはアリールカルボンアミド、アルキルもしくはアリールオキシカルボンアミド、アルキルもしくはアリールスルホニル、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ、アルキルもしくはアリールオキシスルホニル、アルキルもしくはアリールスルホキシド、アルキルもしくはアリールスルファモイル、アルキルもしくはアリールスルファモイルアミノ、アルキルもしくはアリールスルホンアミド、アリール、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、ニトロ、アルキルもしくはアリールウレイド、またはアルキルもしくはアリールカルバモイル基（いずれもさらに置換されていてもよい）で置換されているアリール基である。好ましい置換基は、ハロゲン、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルファモイル、スルホンアミド、アルキルスルホンアミド、アルキルスルホニル、カルバモイル、ア

40

50

ルキルカルバモイル、またはアルキルカルボンアミドである。R' がアリールまたは複素環である場合、それも同様に置換されていてもよい。

【0107】

好適には、R' は4-クロロフェニル、3,4-ジクロロフェニル、3,4-ジフルオロフェニル、4-シアノフェニル、3-クロロ-4-シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル、または3-もしくは4-スルホンアミドフェニル基である。

【0108】

一般式(IA)中、Zは水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。Zとしては、好ましくは水素、クロロ、フルオロ、置換アリールオキシまたはメルカプトテトラゾール、より好ましくは水素またはクロロであってもよい。

【0109】

Zによって、カプラーの化学当量、すなわち2当量カプラーであるか、または4当量カプラーであるかが決定し、またZの種類によって、カプラーの反応性を変更することができる。このような基は、カプラーからの放出後に、例えば色素形成、色素の色相調整、現像促進または現像抑制、漂白促進または漂白抑制、電子移動容易化、および色補正などの機能を果たすことによって、写真記録材料におけるカプラーが塗布される層、または他の層に好都合な影響を及ぼすことができる。

【0110】

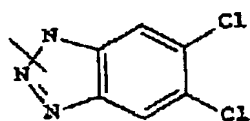
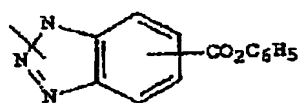
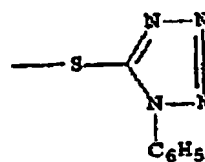
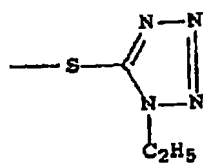
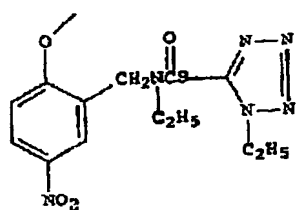
このようなカップリング離脱基の代表的な部類には、例えば、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシルオキシ、アシル、ヘテロシクリル、スルホンアミド、ヘテロシクリルチオ、ベンゾチアゾリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、およびアリールアゾが含まれる。これらのカップリング離脱基は、例えば、米国特許第2,455,169号、同3,227,551号、同3,432,521号、同3,467,563号、同3,617,291号、同3,880,661号、同4,052,212号、および同4,134,766号の各明細書；並びに英国特許第1,466,728号、同1,531,927号、同1,533,039号の各明細書、および英国特許出願公開明細書第2,066,755A号、および同2,017,704A号（これらの開示は引用により本明細書中に取り入れられる）に記載されている。ハロゲン、アルコキシ基、およびアリールオキシ基がもっとも好適である。

【0111】

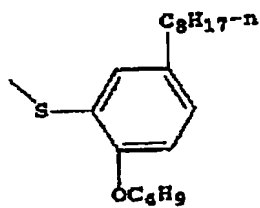
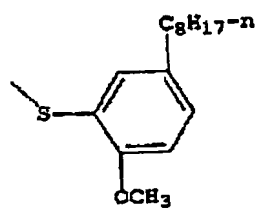
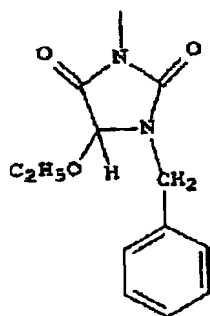
好適なカップリング離脱基の例は以下の通りである。 $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-SCN$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_6H_5$ 、 $-OCH_2C(=O)NHCH_2CH_2OH$ 、 $-OCH_2C(=O)NHCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-OCH_2C(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)OCH_3$ 、 $-P(=O)(OC_2H_5)_2$ 、 $-SCH_2CH_2COOH$ 、

【0112】

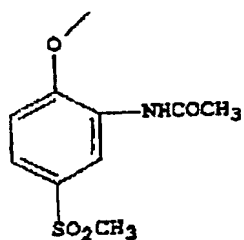
【化5】



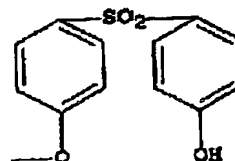
10



20



および



30

【0113】

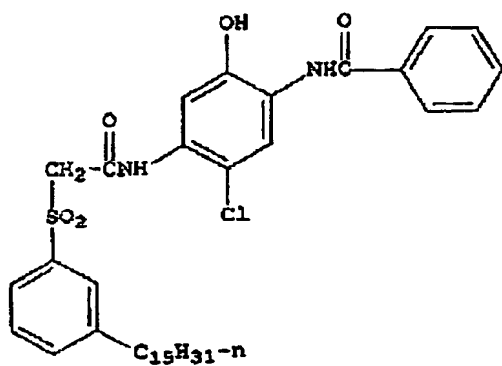
概して、カップリング離脱基は、塩素原子、水素、またはp-メトキシフェノキシ基である。

【0114】

以下に一般式（IA）で表される化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されるものではない。

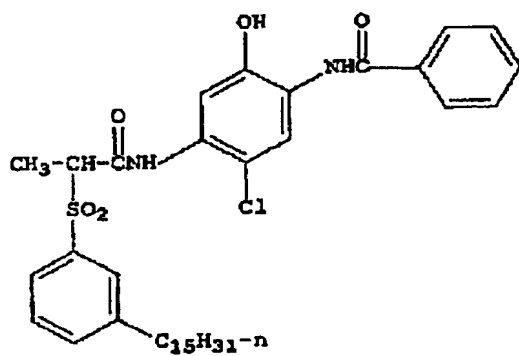
【0115】

【化6】



IC-1

10

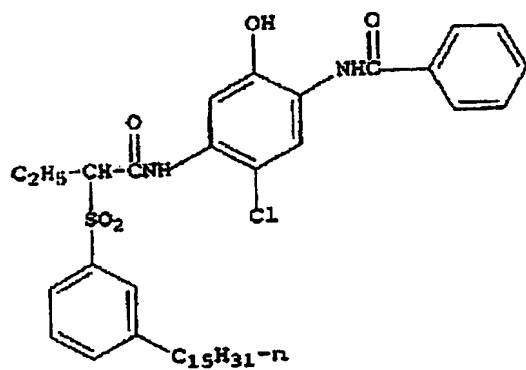


IC-2

20

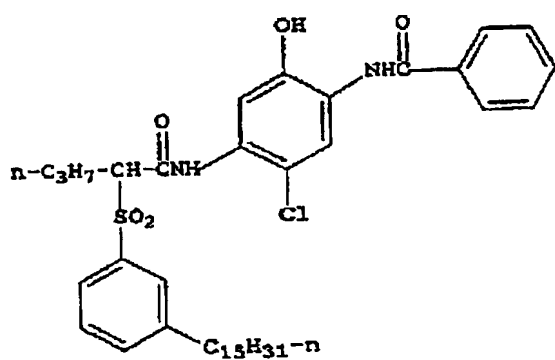
【 0 1 1 6 】
【 化 7 】

30



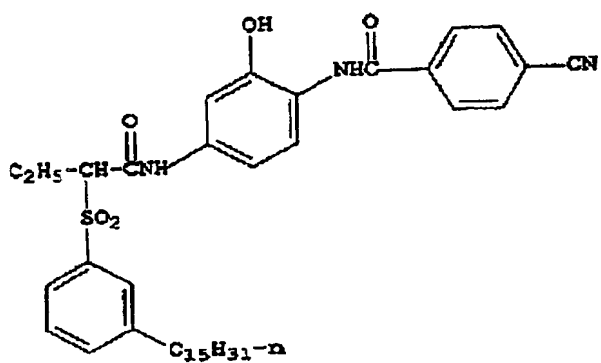
IC-3

10



IC-4

20

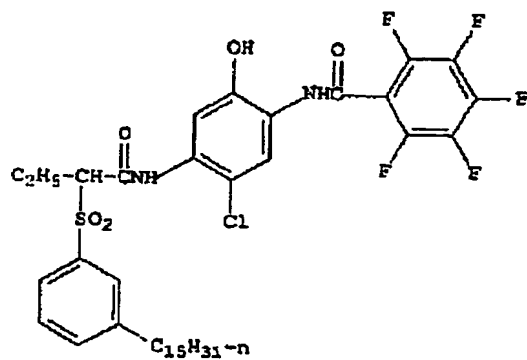


IC-5

30

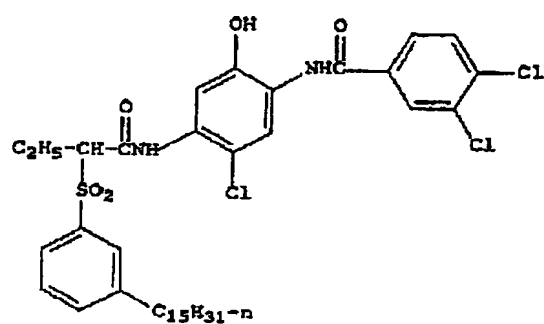
40

【 0 1 1 7 】
【 化 8 】



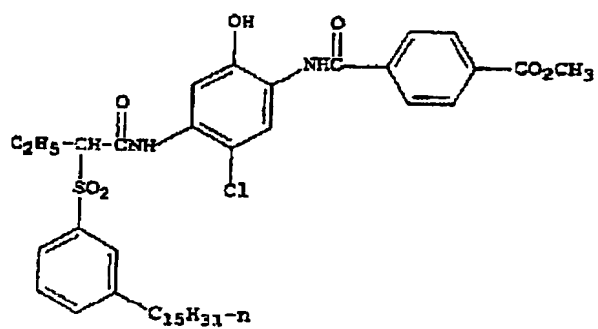
IC-6

10



IC-7

20

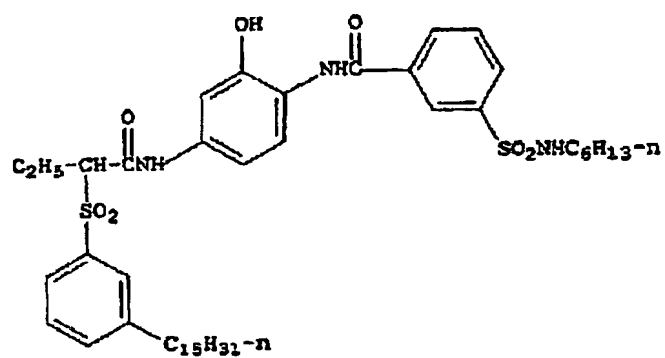


IC-8

30

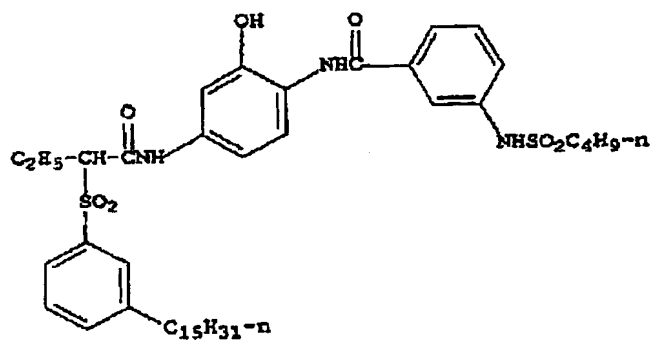
【 0 1 1 8 】
【 化 9 】

40



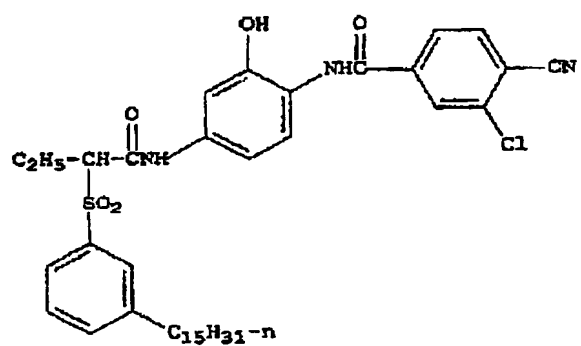
IC-9

10



IC-10

20

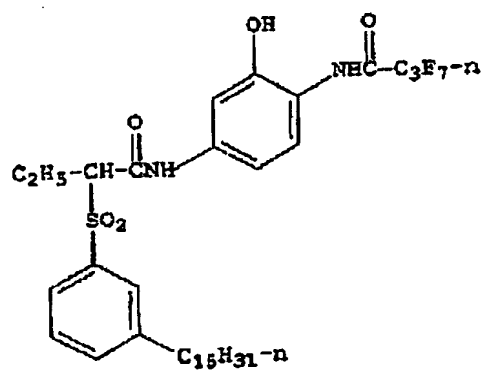


IC-11

30

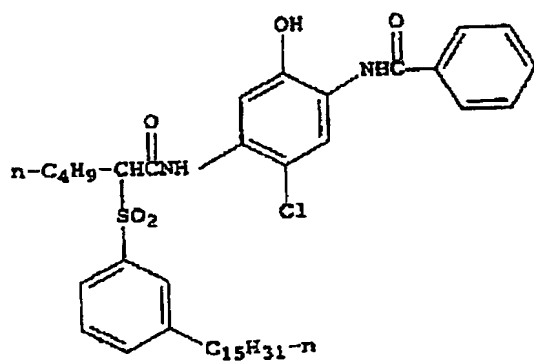
40

【 0 1 1 9 】
【 化 1 0 】



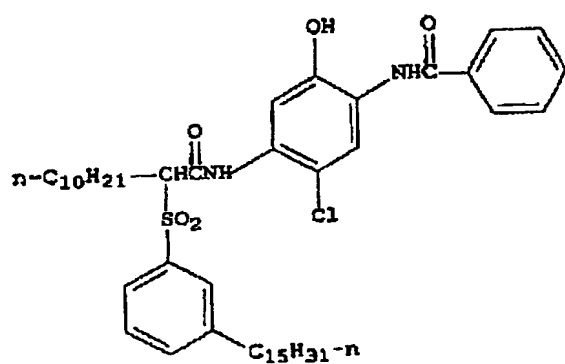
IC-12

10



20

IC-13

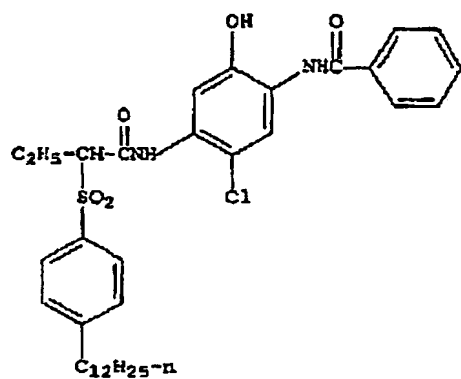


30

IC-14

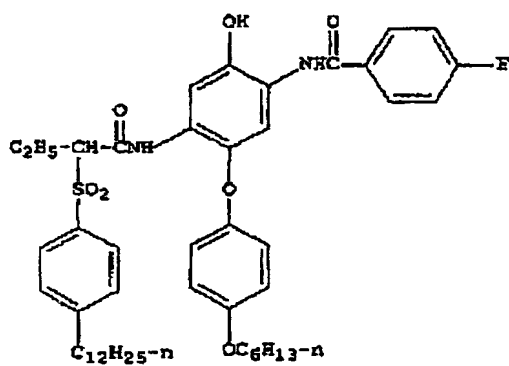
40

【 0 1 2 0 】
 【 化 1 1 】



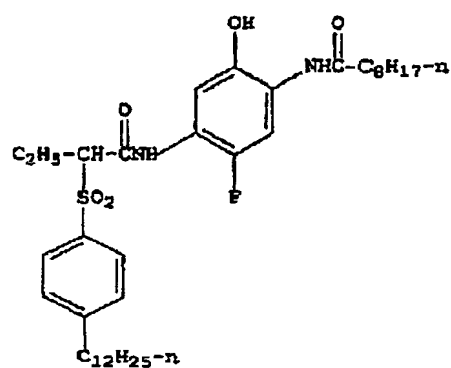
IC-15

10



IC-16

20

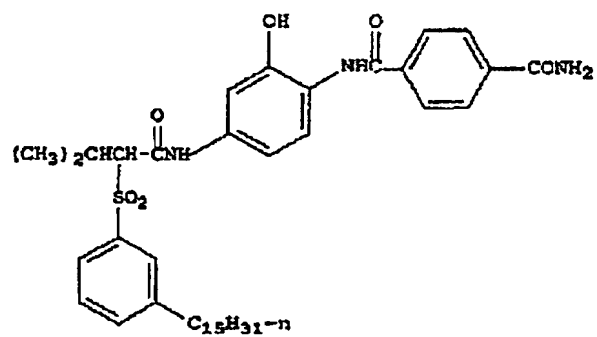


IC-17

30

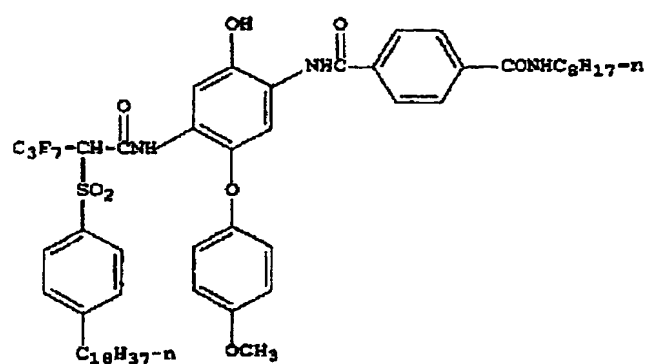
40

【 0 1 2 1 】
【 化 1 2 】



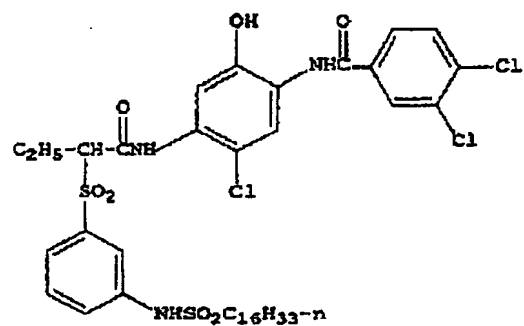
IC-18

10



IC-19

20

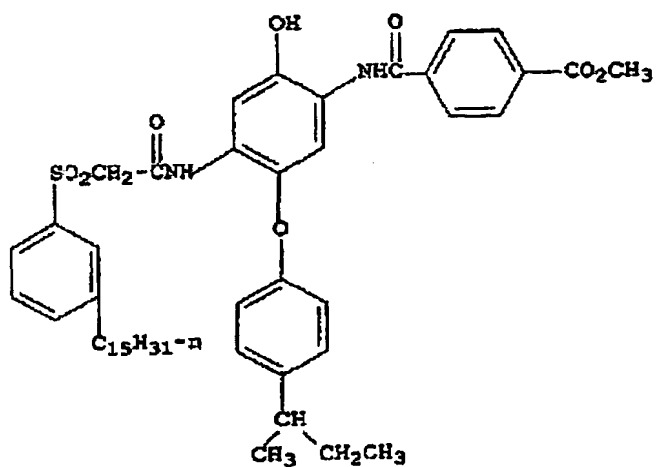


IC-20

30

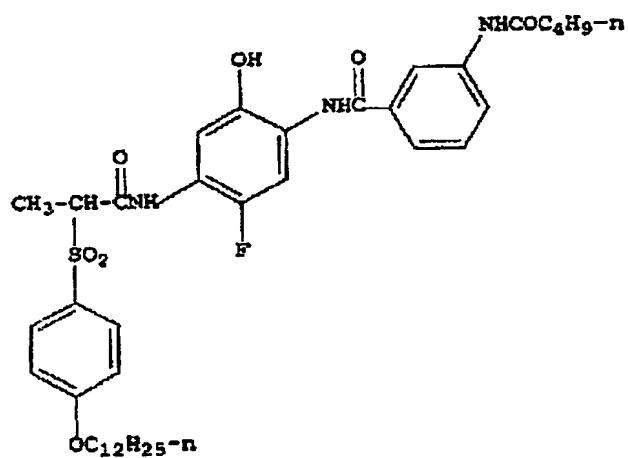
[0 1 2 2]
[1 1 3]

40



IC-21

10

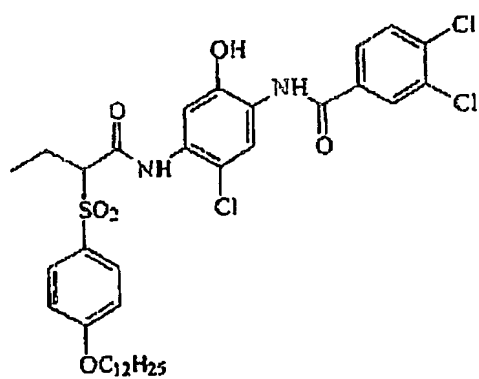


IC-22

20

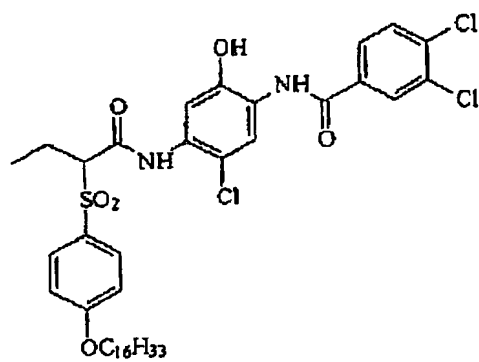
30

[0 1 2 3]
 [化 1 4]



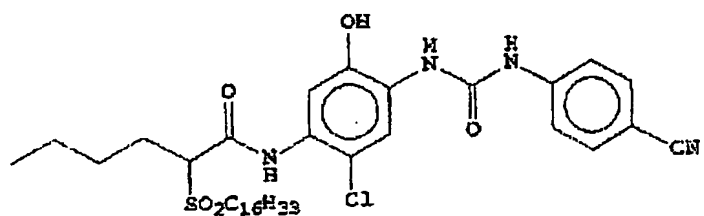
IC-23

10



20

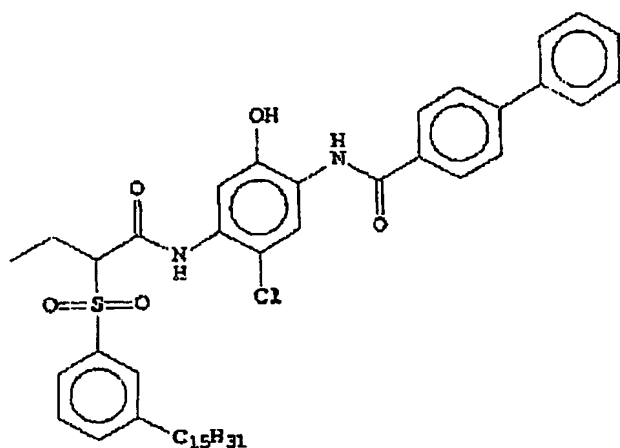
IC-24



30

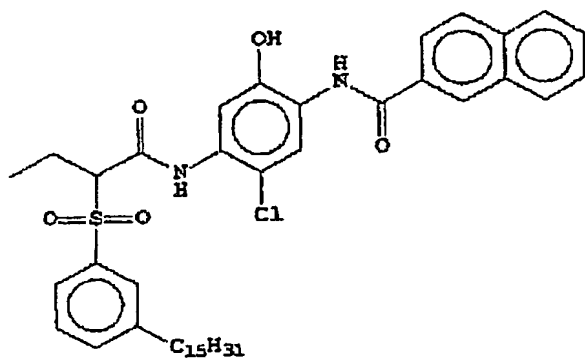
IC-25

【0124】
【1515】



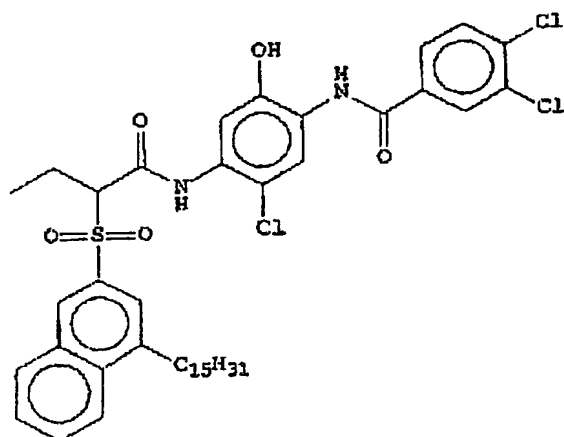
IC-26

10



IC-27

20



IC-28

30

40

【0125】

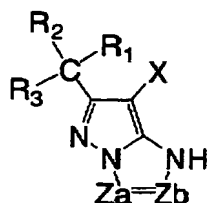
感光材料に使用可能なマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられる。ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーとして下記一般式（M-I）で示される構造が好ましい。下記一般式（M-I）で表される化合物について詳しく説明する。

【0126】

【化16】

50

一般式 (M-I)



【0127】

一般式 (M-I) 中、Za と Zb はそれぞれ $=C(R_4)-$ または $=N-$ を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子又は置換基を表わす。置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基又はアゾリル基を表し、これらの基のうち、更に置換基を有することの可能な基は上記の置換基で置換されていてもよい。

【0128】

更に詳しくは、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子)、脂肪族基 (例えば、炭素数 1~32 の直鎖、又は分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]}ドデカンアミド}フェニル}プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基 (例えば、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2,4-ジ-tert-アミルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、3-トリデカンアミド-2,4,6-トリメチルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル、テトラフルオロフェニル)、ヘテロ環基 (例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ)、アシルアミノ基 (例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]デカンアミド)、アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基 (例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-[2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド]アニリノ)、カルバモイルアミノ基 (例えば、N-フェニルカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N,N-ジブチルカルバモイルアミノ)、スルファモイルアミノ基 (例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メ

10

20

30

40

50

チルーN-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチルーN-ドデシルカルバモイル、N-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチルーN-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)、アゾリル基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロ-ピラゾール-1-イル、トリアゾリル)を表す。

【0129】

これらの置換基のうち、好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアシルアミノ基、アリールアシルアミノ基を挙げることができる。

【0130】 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子又は置換基を表わす。

一般式(M-I)中、Xは水素原子又は芳香族一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表すが、離脱可能な基を詳しく述べれば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、5員又は6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基等があり、これらの基は更に $R_1 \sim R_4$ の置換基として許容された基で置換されていてもよい。

【0131】

更に詳しくは、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキ

シプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ)、アリールオキシ基(例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボキシフェノキシ、4-メトキシカルボニルフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、ジクロルアセチルアミド、ヘプタフルオロブチルアミノ)、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミノ、トリフルオロメタンスルホンアミノ、p-トルエンスルホンアミノ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基(例えば、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えば、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、テトラゾリル、3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル、4-シアノ-1-ピラゾリル、4-メトキシカルボニル-1-ピラゾリル、4-アセチルアミノ-1-ピラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリールアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)等である。好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくはハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基又は置換1-ピラゾリル基である。

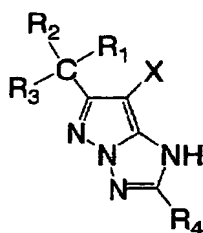
【0132】

一般式(M-I)の中で、好ましいマゼンタカプラーは下記一般式(M-II)または(M-II I)で表される。特に好ましいのは一般式(M-II)で表される化合物である。

【0133】

【化17】

一般式(M-II)



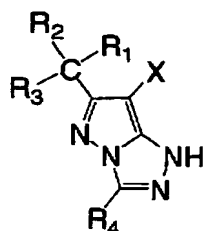
【0134】

(一般式(M-II)中、R₁、R₂、R₃、R₄およびXは前述した一般式(M-I)と同義である。)

【0135】

【化18】

一般式 (M-III)



10

【0136】

(一般式 (M-III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および X は前述した一般式 (M-I) と同義である。)

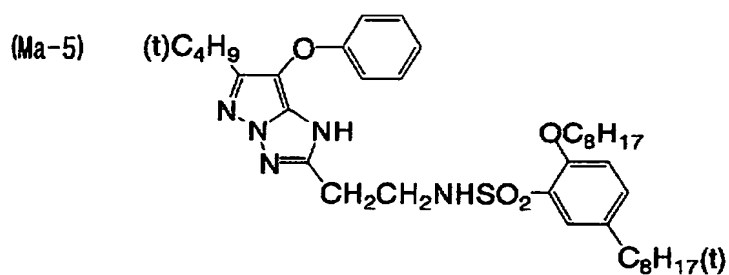
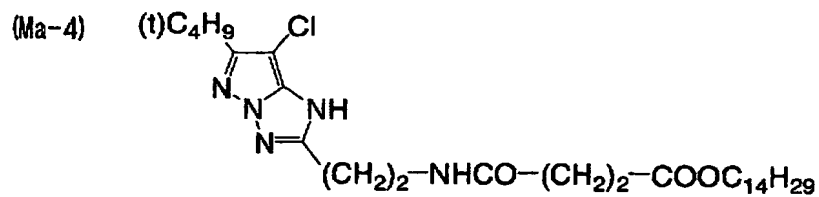
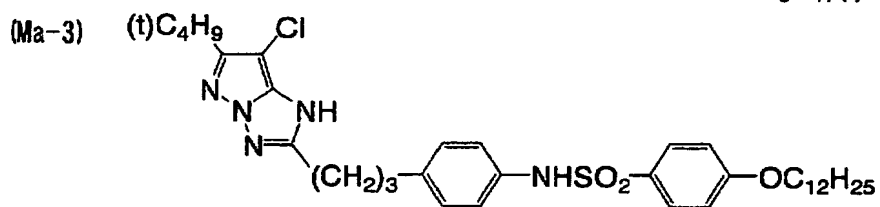
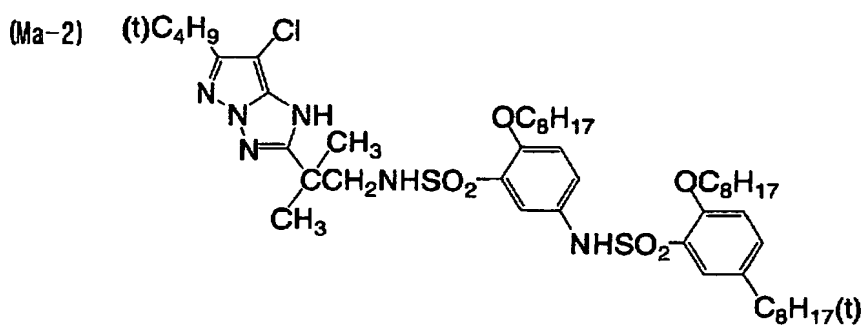
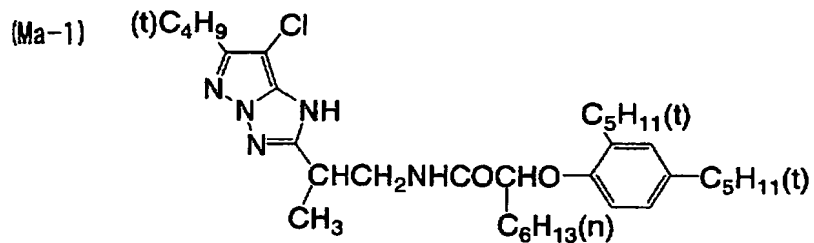
【0137】

一般式 (M-I) ~ (M-III) における基として好ましいものは以下の通りである。X として好ましい基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。 R_1 ~ R_4 として好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、アニリノ基、アルコキシ基等が挙げられ、中でもアルキル基またはアリール基が好ましく、特に R_1 、 R_2 、 R_3 がメチル基で、 R_4 がアルキル基又はアリール基（これらは置換されているのが好ましい）が好ましい。最も好ましい R_4 は一般式 (M-III) においてはアリール基、一般式 (M-III) においてはアルキル基である。本発明に用いられるマゼンタカプラーは、同一層の感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり、0.001 ~ 1 モル、好ましくは 0.003 ~ 0.3 モルの範囲で使用される。カプラーの分子量は 600 以下が好ましい。一般式 (M-I) で表されるマゼンタカプラーの具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

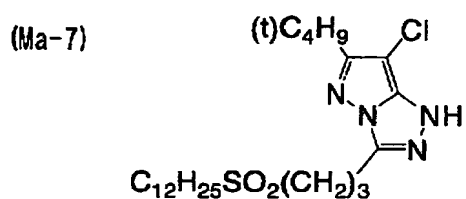
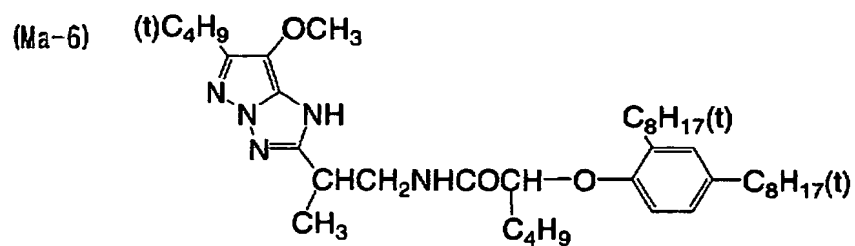
20

【0138】

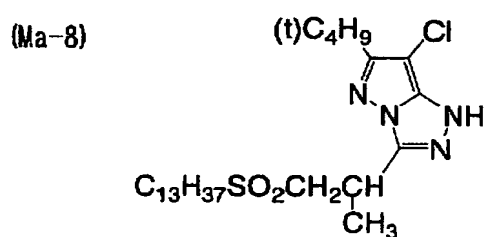
【化19】



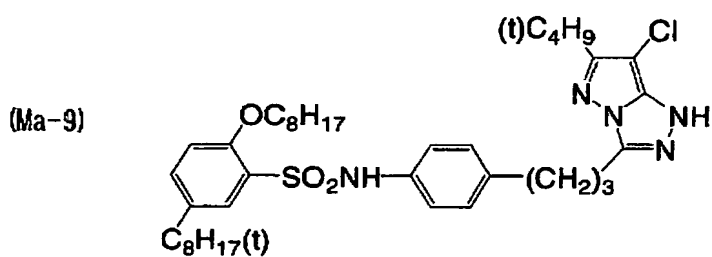
【 0 1 3 9 】
【 化 2 0 】



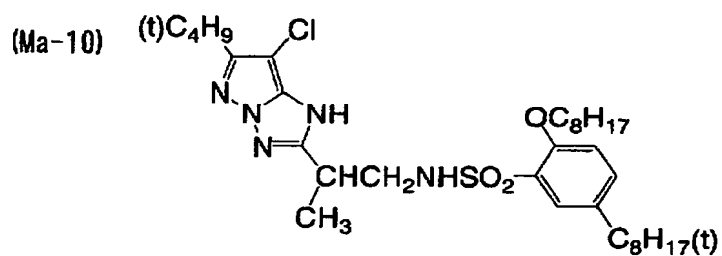
10



20



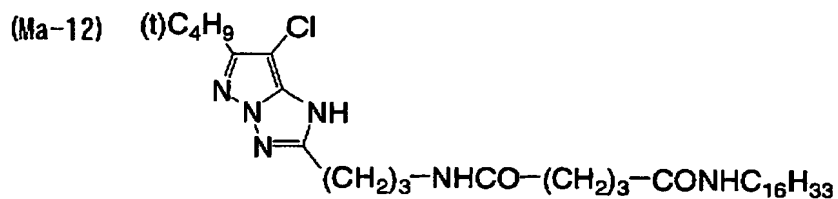
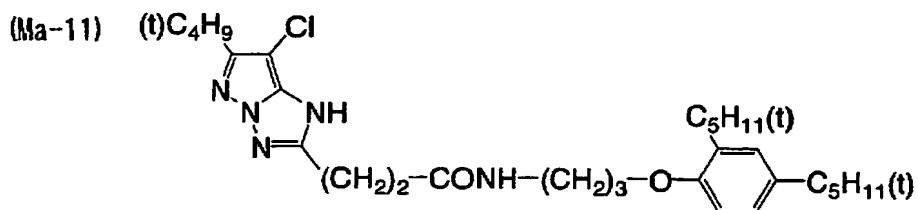
30



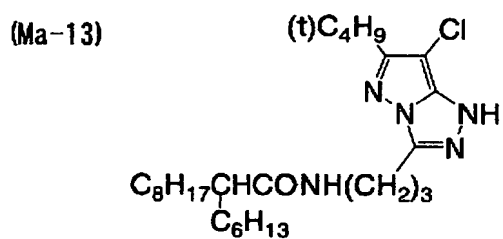
40

【 0 1 4 0 】

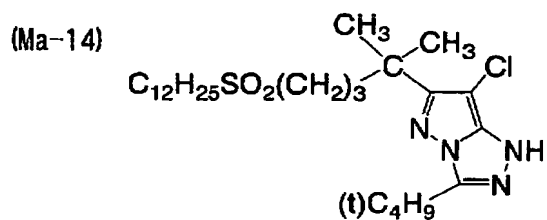
【 化 2 1 】



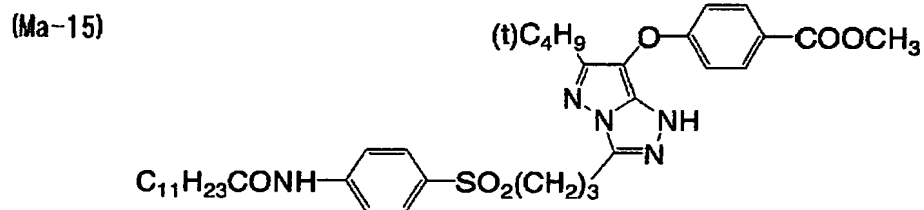
10



20



30



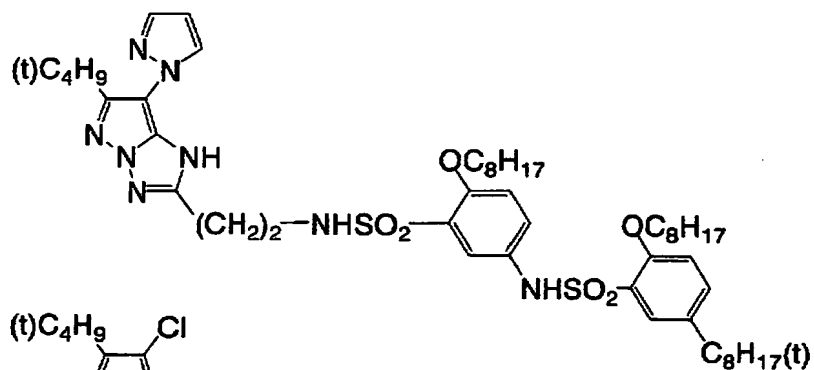
40

【 0 1 4 1 】
【 化 2 2 】

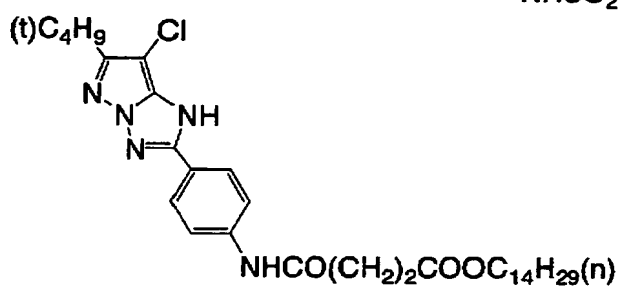
CCCCc1c(Cl)c2c(c1)[nH]cnc2C(C)(C)CSC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCCC1=CNC2=C(N1)C(Cl)=C(CCN2CCN(S(=O)(=O)c3ccc(OC(=O)CCCCCCCC)cc3)cc4ccc(OC(=O)CCCCCCCC)cc4)cc5ccc(C)cc5O1CCCCc1ccc(cc1)S2C3=C(C(=N2)N(C)C)C(=N3)C(C)C(C)CNC(=O)S(=O)(=O)c4ccc(cc4)NC(=O)CCOC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCc1nc(Cl)c2nc(NC(C)CNS(=O)(=O)c3ccc(CCCCCCCCC)cc3OCCCCOC)c[nH]2

【0 1 4 2】
【化 2 3】

(Ma-20)

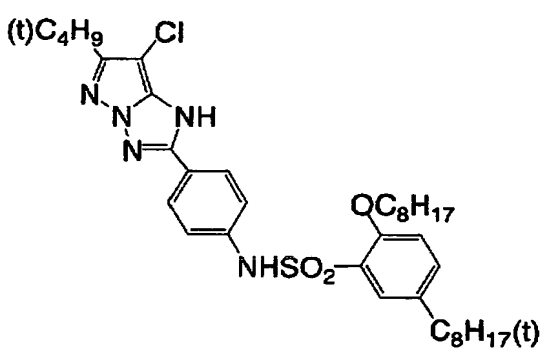


(Ma-21)



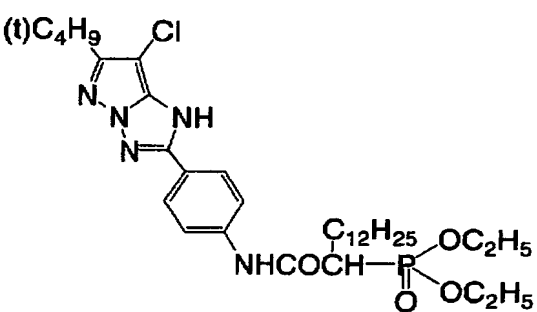
10

(Ma-22)



20

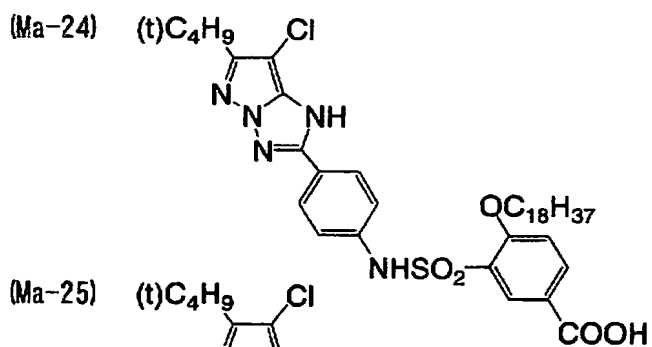
(Ma-23)



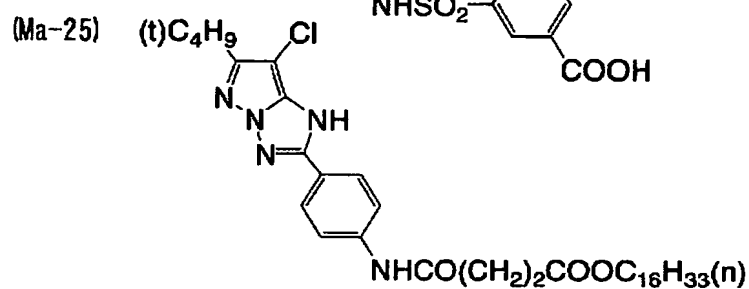
30

【 0 1 4 3 】
【 化 2 4 】

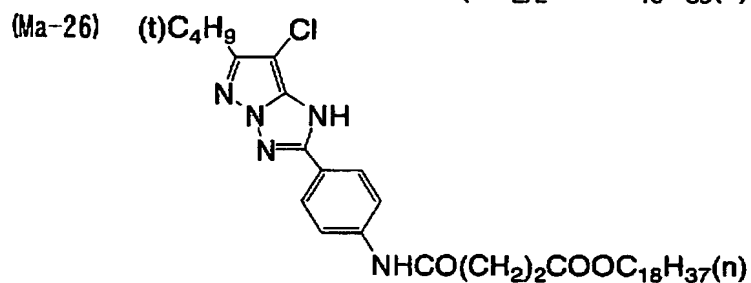
40



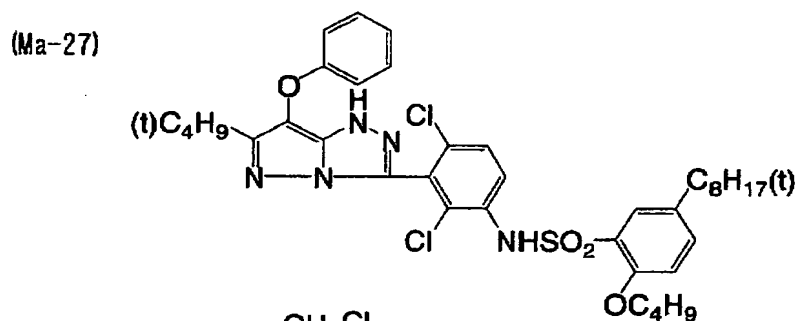
10



20

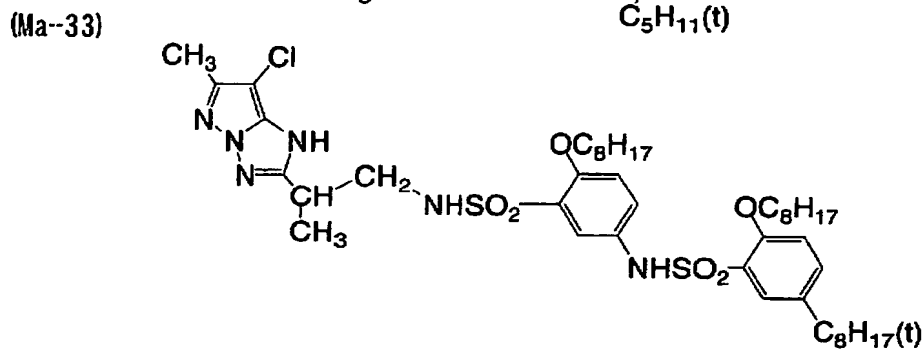
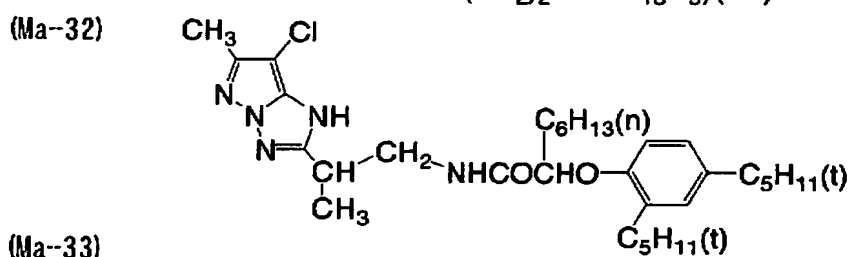
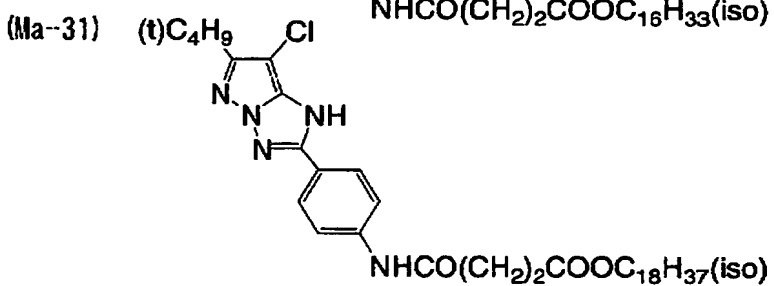
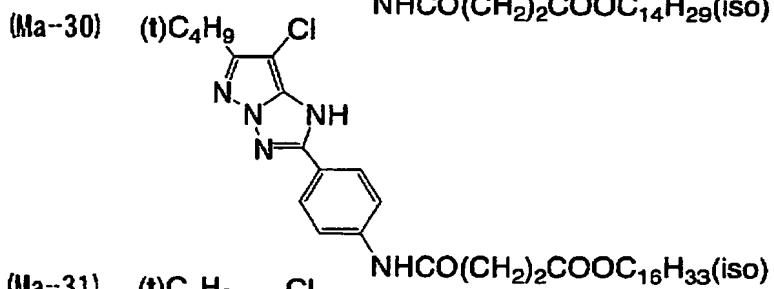
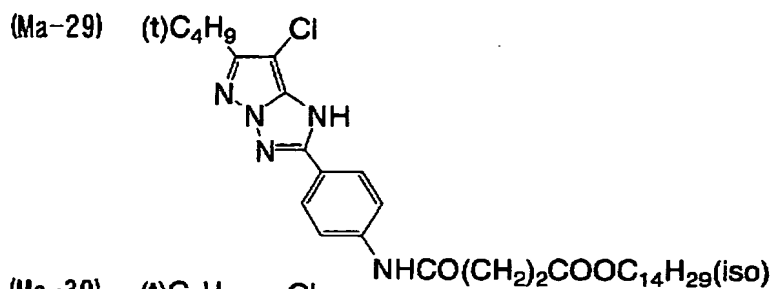


30



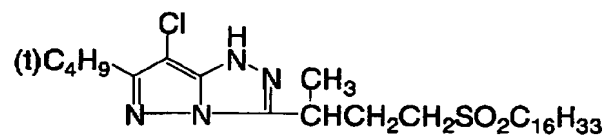
40

【 0 1 4 4 】
【 1 2 5 】

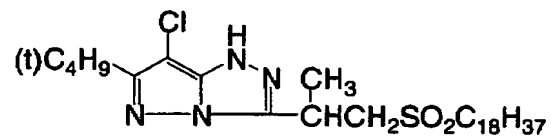


【 0 1 4 5 】
【 化 2 6 】

(Ma-34)

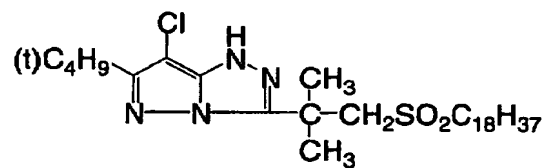


(Ma-35)

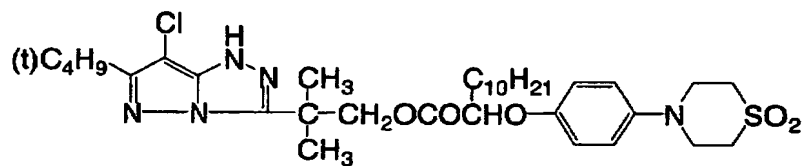


10

(Ma-36)

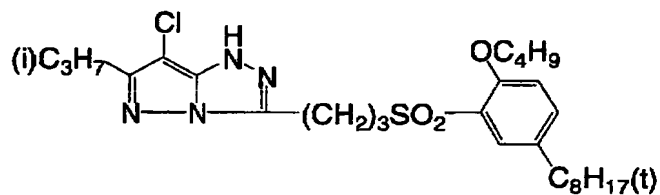


(Ma-37)

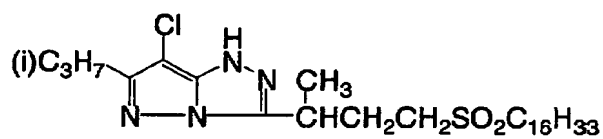


20

(Ma-38)

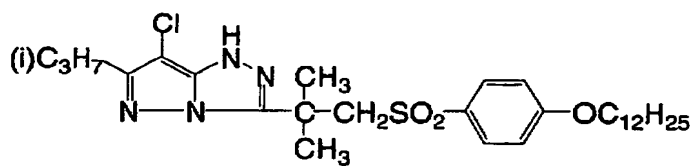


(Ma-39)



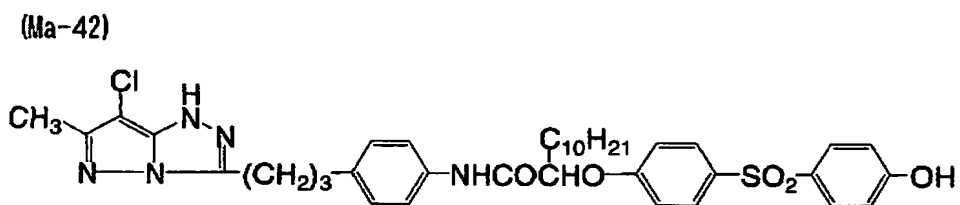
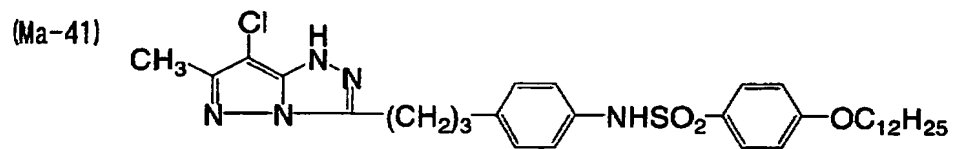
30

(Ma-40)

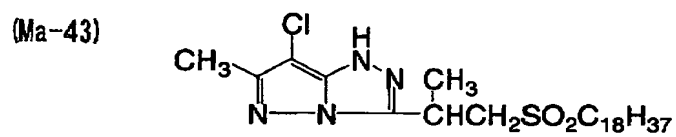


40

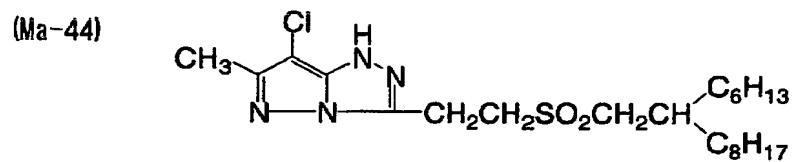
【 0 1 4 6 】
【 化 2 7 】



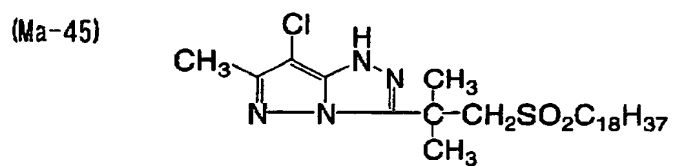
10



20

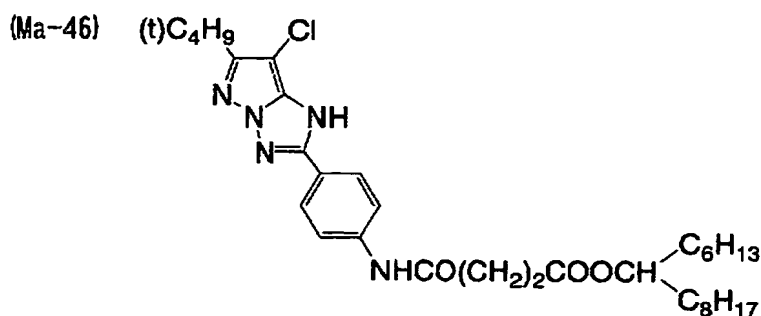


30

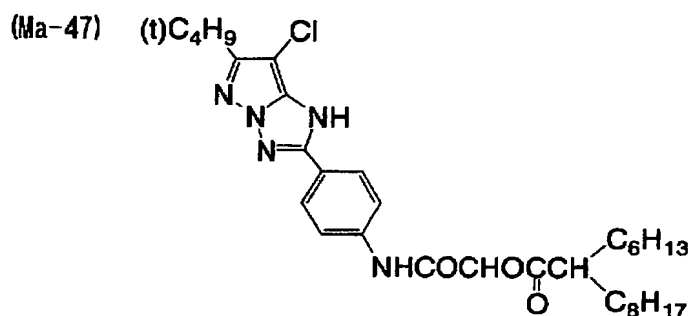


40

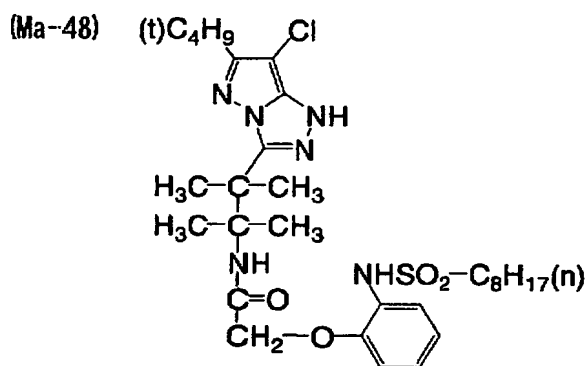
[0 1 4 7]
[化 2 8]



10



20



30

【0148】

ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーである一般式 (M-I) で表される化合物は、ピラゾロン型マゼンタカプラーよりも、不要なイエローやシアン成分を多く含むことがなく、色純度が高く、白地の経時安定性にも良好であり、カラー画像を安定して得ることができる。

【0149】

感光材料に使用可能なイエロー色素形成カプラー（本明細書において、単に「イエローカプラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許 E P 0 4 4 7 9 6 9 A 1 号明細書に記載のアシル基に 3～5 員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 2 5 5 2 A 1 号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第 9 5 3 8 7 0 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 1 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 2 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 3 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 4 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 5 A 1 号等に記載のピロール-2 又は 3-イルもしくはインドール-2 又は 3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第 5, 118, 599 号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が 1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラー

40

50

ーは、単独あるいは併用することができる。

【0150】

感光材料に使用可能なカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ロードプルラテックスポリマー（例えば米国特許第4, 203, 716号）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4, 857, 449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

10

【0151】

感光材料には、公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号、米国特許第4, 923, 787号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、特開平10-282615号及び独国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号、欧州特許第839623A1号、欧州特許第842975A1号、独国特許19806846A1号及び仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

20

【0152】

感光材料には、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、独国特許第19739797A号、欧州特許第711804A号及び特表平8-501291号等に記載されている化合物を使用できる。

30

【0153】

感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0154】

感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

40

【0155】

感光材料には、塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用し

50

てもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0156】

感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。

感光材料に使用可能な写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルローストリアセートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDC A) とエチレングリコール (E G) とのポリエステルやNDC Aとテレフタル酸とE Gとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0157】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができる、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。耐水性樹脂層中に含有する蛍光増白剤の具体例としては、例えば、4, 4'-ビス (ベンゾオキサゾリル) スチルベンや4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベンおよびこれらの混合物などが挙げられる。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3質量%であり、更に好ましくは0.001～0.5質量%である。

【0158】

反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0159】

反射支持体としてさらに好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず (例えばポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン (例えばポリプロピレン、ポリエチレン) から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0160】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側 (裏面) にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ であることが好ましい。本発明の反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-

333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、EP0880065号、及びEP0880066号に記載されている例が挙げられる。

【0161】

【実施例】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

【0162】

【実施例1】

(青感層乳剤Aの調製)

5. 7質量%の脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水1.06リットルにNaClの10%溶液を46.3を加え、さらにH₂SO₄ (1N)を46.4%を添加し、さらに(X)で示される化合物を0.012g添加した後に60℃にを液温度を調整したところで、高速攪拌を行いながら、直ちに硝酸銀0.1モルとNaCl 0.1モルを10分間かけて反応容器中に添加した。引き続き、1.5モルの硝酸銀とNaCl溶液を60分間かけて初期添加速度に対し最終添加速度が、4倍になるように流量加速法で添加した。次に、0.2モル%の硝酸銀とNaCl溶液を一定添加速度で、6分間かけて添加した。このとき、NaCl溶液には、K₃IrCl₆ (H₂O)を全銀量に対して5×10⁻⁷モルになる量添加して、アコ化イリジウムを粒子中にドーブした。

【0163】

さらに0.2モルの硝酸銀と0.18モルのNaCl並びに0.02モルのKBr溶液を6分間かけて添加した。このときハロゲン水溶液中に、全銀量に対して0.5×10⁻⁵モルに相当するK₄Ru(CN)₆とK₄Fe(CN)₆を各々溶解してハロゲン化銀粒子に添加した。

【0164】

また、この最終段の粒子成長中に、全銀量に対し、0.001モルに相当するKI水溶液を反応容器中に1分間かけて添加した。添加開始の位置は、全粒子形成の93%が終了した時点から開始した。

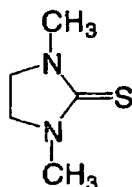
【0165】

その後40℃にて化合物(Y)の沈降剤を加え、pHを3.5付近に調整して脱塩、水洗を行った。

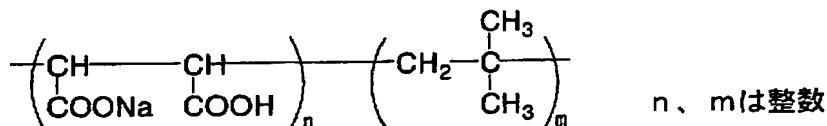
【0166】

【化29】

化合物X



化合物Y



【0167】

脱塩水洗後の乳剤に、脱イオンゼラチンとNaCl水溶液、並びにNaOH水溶液を加え、50℃に昇温してpAg 7.6、pH 5.6に調整した。

このようにして、塩化銀98.9モル%、臭化銀1モル%、沃化銀0.1モル%のハロゲン組成からなる、平均辺長0.70 μm 、辺長の変動係数8%のハロゲン化銀立方体粒子を含むゼラチン得た。

【0168】

上記乳剤粒子を60℃に維持して、分光増感色素-1および2をそれぞれ 2.5×10^{-4} モル/Agモルと 2.0×10^{-4} モル/Agモル添加した。さらに、チオスルホン酸化合物-1を 1×10^{-5} モル/Agモル添加し、平均粒子径0.05 μm の臭化銀90モル%塩化銀10モル%で六塩化イリジウムをドープした微粒子乳剤を添加して、10分間熟成した。さらに平均粒子径0.05 μm の臭化銀40モル%塩化銀60モル%の微粒子を添加し10分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、1.3モルに増加した。また六塩化イリジウムは、 1×10^{-7} モル/Agモルドープされた。

【0169】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム 1×10^{-5} モル/Agモルと金増感剤-1を 2×10^{-5} モルを添加した。そして直ちに、60℃に昇温し、引き続き40分間熟成し、そののち50℃に降温した。降温後直ちに、メルカプト化合物-1, 2をそれぞれ 6×10^{-4} モル/Agモルになるように添加した。こののち10分間の熟成後、KBr水溶液を銀に対して、0.008モルになるように添加し、10分間の熟成後、降温して収納した。この様にして、高感側乳剤A-1を作製した。

【0170】

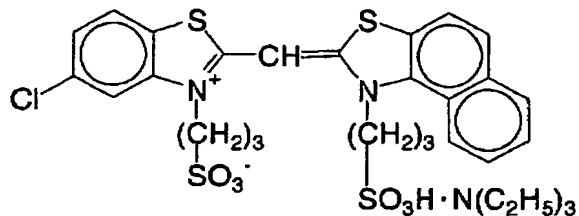
上記乳剤調製方法と粒子形成中の温度以外は、まったく同様にして、平均辺長0.55 μm 、辺長の変動係数9%の立方体粒子を形成した。粒子形成中の温度は、55℃であった。

分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比0.7/0.55=1.27倍）を行なった量で実施し、低感度側乳剤A-2を調製した。

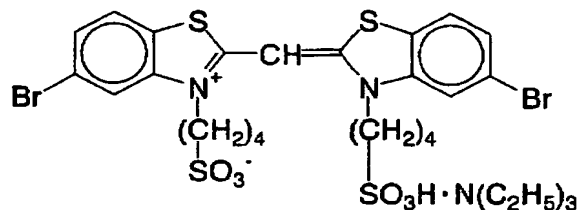
【0171】

【化30】

分光増感色素－１

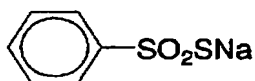


分光増感色素－２



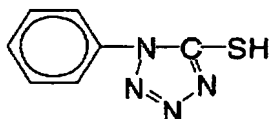
10

チオスルホン酸化合物－１

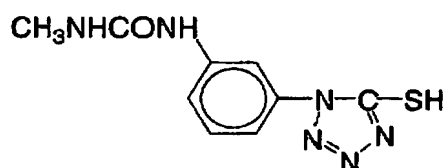


20

メルカプト化合物－１

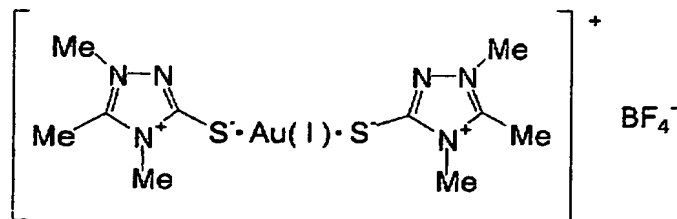


メルカプト化合物－２



30

金増感剤－１



40

【０１７２】

(青感層乳剤Ｂの調製)

乳剤Ａ－１の乳剤調製条件の中で、粒子形成時の温度を６８℃にする事で、粒子サイズを平均辺長０．８５μmにした。辺長の変動係数は、１２％である。また粒子形成最終段のヨウ素イオン導入を止めＣ１イオンに置き換えた。従って粒子形成時終了時のハロゲン組成は、塩化銀９９モル％臭化銀１モル％である。

分光増感色素－１および分光増感色素－２の添加量は、乳剤Ａ－１調製時の１．２５倍にした。チオスルホン酸化合物－１は等量使用した。

50

【0173】

化学増感は、以下の様に変更した。

平均粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ の臭化銀 90 モル% 塩化銀 10 モル% で六塩化イリジウムをドーブした微粒子乳剤を添加して、10 分間熟成した。さらに平均粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ の臭化銀 40 モル% 塩化銀 60 モル% の微粒子を添加し 10 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、2.0 モル% に増加した。また六塩化イリジウムは、 2×10^{-7} モル/A g モルドープされた。

【0174】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム 1×10^{-5} モル/A g モルを添加した。そして直ちに、 55°C に昇温し、引き続き 70 分間熟成し、そのうち 50°C に降温した。金増感剤は、添加しなかった。降温後直ちに、メルカプト化合物-1, 2 をそれぞれ 4×10^{-4} モル/A g モルになるように添加した。このうち 10 分間の熟成後、KBr 水溶液を銀に対して、0.010 モルになるように添加し、10 分間の熟成後、降温して収納した。

この様にして高感側乳剤 B-1 を作製した。

【0175】

乳剤 B-1 と同様にして、ただし粒子形成時の温度を下げることで、平均辺長 $0.68 \mu\text{m}$ 辺長の変動係数 12 % の粒子を形成した。

分光増感、化学増感剤は、表面積の比率を考慮して乳剤 B-1 に対し、1.25 倍とし、低感側乳剤 B-2 を作製した。

【0176】

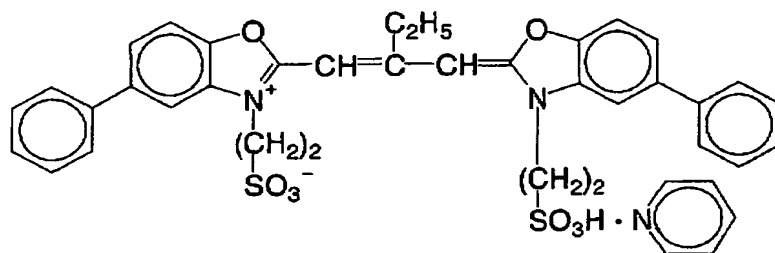
(緑感層乳剤 C の調製)

乳剤 A-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 A-1、2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 C-1、低感側乳剤 C-2 を作製した。

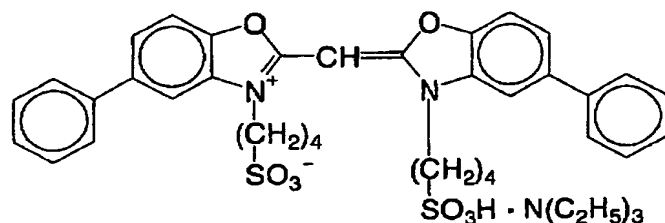
【0177】

【化 31】

(増感色素 D)



(増感色素 E)



【0178】

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.40 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.30 \mu\text{m}$ である。その変動係数は、いずれも 8 % であった。

増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加した。

【0179】

(緑感層乳剤Dの調製)

乳剤B-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤B-1、2の調製条件と同様にして高感側乳剤D-1、低感側乳剤D-2を作製した。

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.50 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.40 \mu\text{m}$ 、辺長の変動係数は、いずれも10%である。

増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 4.5×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 8.8×10^{-5} モル添加した。

【0180】

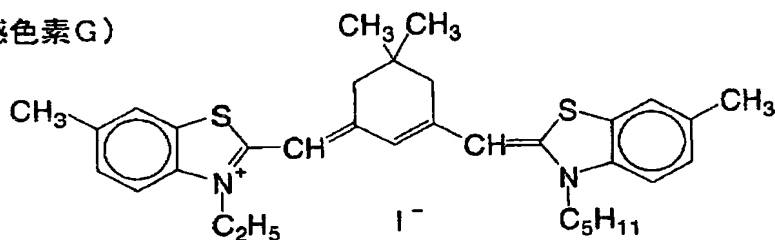
(赤感層乳剤Eの調製)

乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同様にして高感側乳剤E-1、低感側乳剤E-2を作製した。

【0181】

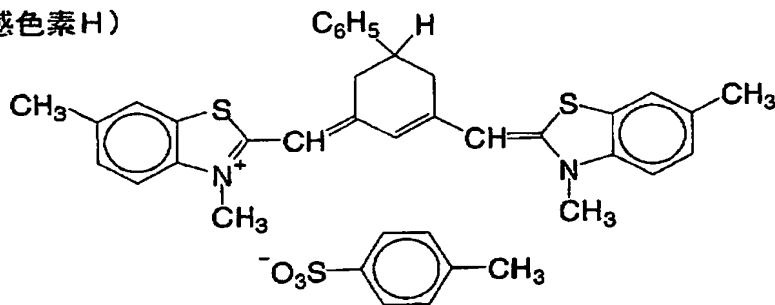
【化32】

(増感色素G)



30

(増感色素H)



40

【0182】

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.38 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.32 \mu\text{m}$ であり、辺長の変動係数は、各々9%と10%であった。

増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。

【0183】

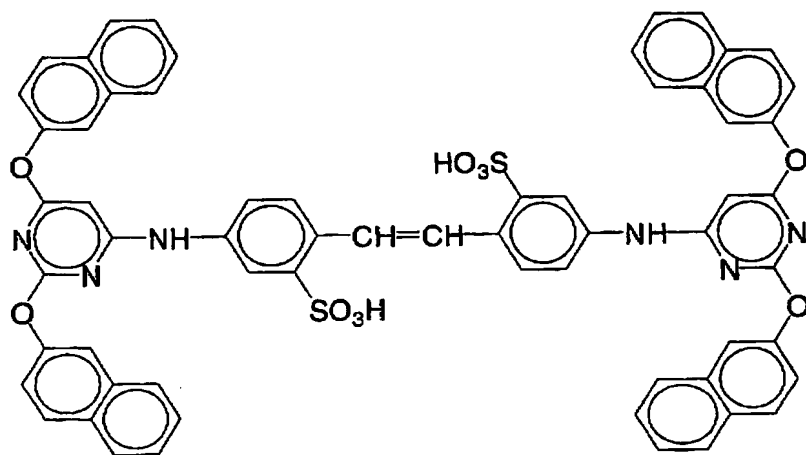
さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モ 50

ル添加した。

【0184】

【化33】

(化合物I)



10

20

【0185】

(赤感層乳剤Fの調製)

乳剤B-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤B-1、2の調製条件と同様にして高感側乳剤F-1、低感側乳剤F-2を作製した。

【0186】

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.57\mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.43\mu\text{m}$ で、辺長の変動係数は、各々9%と10%である。

【0187】

増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 1.34×10^{-4} モル添加した。

30

【0188】

さらに、化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

【0189】

—第一層塗布液調製—

イエローカプラー (Ex Y) 57 g、色像安定剤 (Cpd-1) 7 g、色像安定剤 (Cpd-2) 4 g、色像安定剤 (Cpd-3) 7 g、色像安定剤 (Cpd-8) 2 gを溶媒 (Solv-1) 21 g及び酢酸エチル80 mlに溶解し、この液を4 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220 g中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて900 gの乳化分散物Aを調製した。

40

一方、前記乳化分散物Aと前記乳剤A-1、A-2を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0190】

—第二層～第七層塗布液調製—

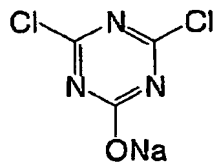
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が $15.0\text{mg}/\text{m}^2$ 、 $60.0\text{mg}/\text{m}^2$ 、 $5.0\text{mg}/\text{m}^2$ 及び $10.0\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。

50

【0191】

【化34】

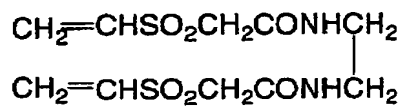
(H-1) 硬膜剤



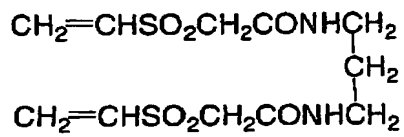
(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

10

(H-2) 硬膜剤



(H-3) 硬膜剤

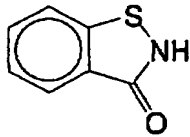


20

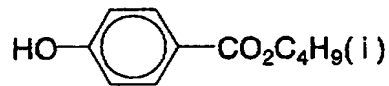
【0192】

【化35】

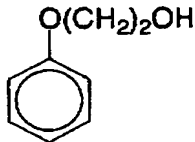
(A b - 1) 防腐剤



(A b - 2) 防腐剤

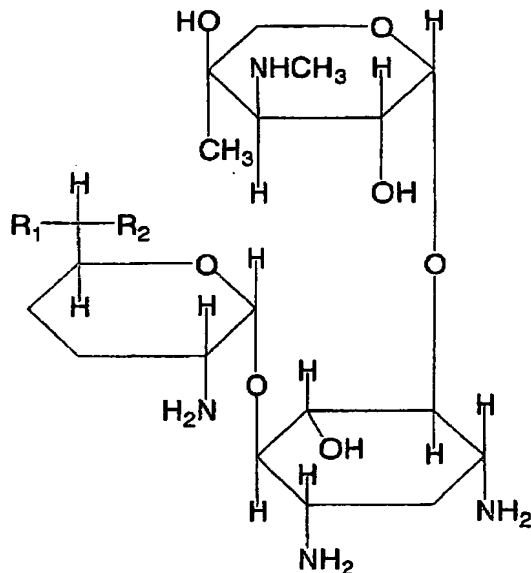


(A b - 3) 防腐剤



10

(A b - 4) 防腐剤



20

	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

30

a, b, c, dの1 : 1 : 1 : 1混合物 (モル比)

【0193】

また、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、
第四層、第六層および第七層に、それぞれ0.2 mg/m²、0.2 mg/m²、0.6
mg/m²、0.1 mg/m²となるように添加した。 40

また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3,
3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、1×10⁻⁴モル
、2×10⁻⁴モル添加した。

また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量比1
: 1、平均分子量200000~400000)を0.05 g/m²を添加した。

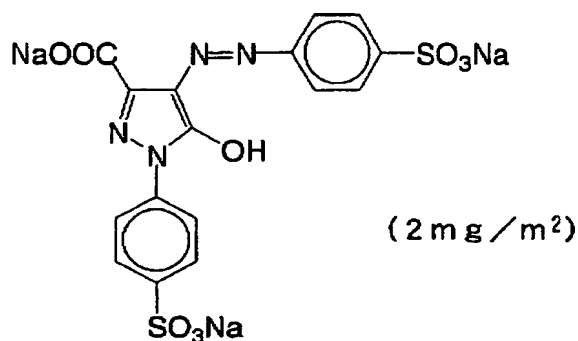
また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムを
それぞれ6 mg/m²、6 mg/m²、18 mg/m²となるように添加した。

また、イラジエーション防止のために、以下の染料 (カッコ内は塗布量を表す)を添加し 50

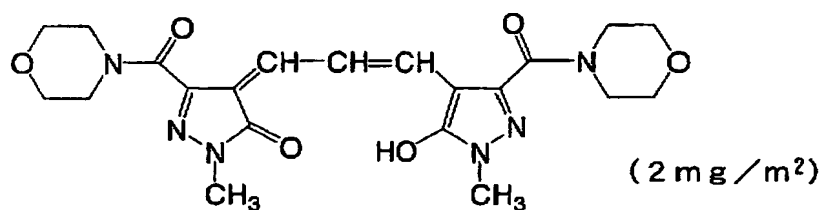
た。

【0194】

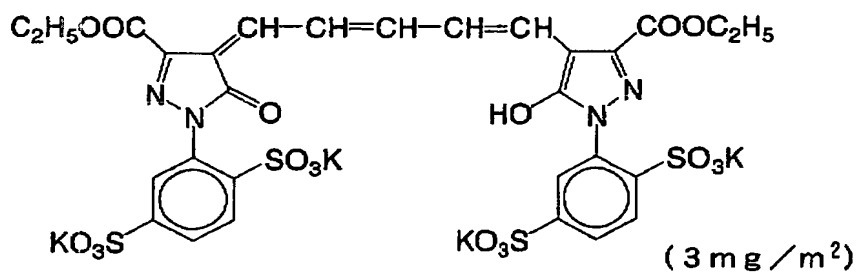
【化36】



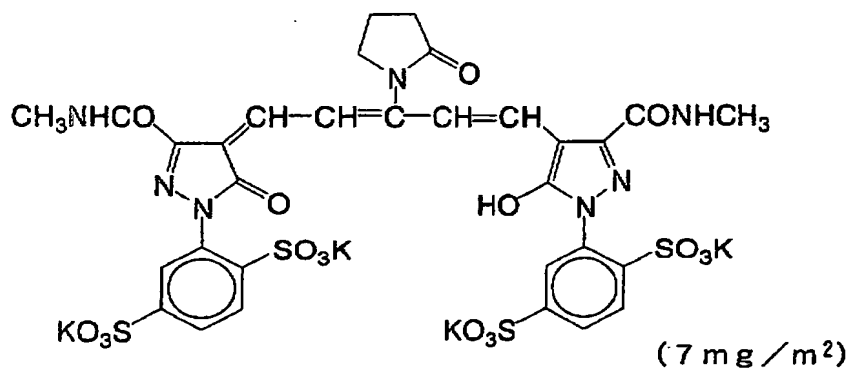
10



20



30



40

【0195】

—試料101の作製—

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g / m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。なお、試料のゼラチン総塗設量、総塗布銀量、第五層及び第三層の総不揮発性油溶分 / ゼラチン比は表2に示す。

50

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

〔第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 16 質量%、 ZnO ; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青、含有率 0.33 質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は 29.2 g/m^2 〕

【0196】

第一層 (青感性乳剤層)

塩化銀乳剤 A (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A-1 と小サイズ乳剤 A-2 との 3 : 7 混合物 (銀モル比) 。) 乳化物平均粒子サイズ $0.15 \mu\text{m}$ 。

10

	0.20	
ゼラチン	1.31	
イエローカプラー (Y-1)	0.42	
色像安定剤 (ST-23)	0.48	
クエン酸トリブチル	0.48	
色像安定剤 (ST-24)	0.12	20
色像安定剤 (ST-16)	0.01	
ピペリジノヘキサースレダクトン	0.002	
界面活性剤 (SF-1)	0.02	
塩化カリウム	0.02	
色素-1	0.01	

【0197】

第二層 (混色防止層)

30

ゼラチン	0.75
混色防止剤 (ST-4)	0.10
溶媒 (リン酸ジウンデシル)	0.11
界面活性剤 (SF-1)	0.008

【0198】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.25 μ m

	0.10	
ゼラチン	1.19	
マゼンタカプラー（Ma-48）	0.21	10
オレイルアルコール	0.22	
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0.11	
色像安定剤（ST-21）	0.04	
色像安定剤（ST-22）	0.28	
色素-2	0.007	
界面活性剤（SF-1）	0.023	
塩化カリウム	0.02	20
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007	

【0199】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0.75	
混色防止剤（ST-4）	0.11	
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0.20	
アクリルアミド／ ϵ -ブチルアクリルアミド		30
スルホネート共重合体	0.05	
ビス-ビニルスルホンメタン	0.14	
カテコールジスルホネート	0.03	

【0200】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5：5混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.19 μ m

	0.19	
ゼラチン	1.36	
シアンカプラー（IC-23）	0.23	10
シアンカプラー（IC-24）	0.02	
紫外線吸収剤（UV-2）	0.36	
セバシン酸ジブチル	0.44	
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0.15	
色素-3	0.02	
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0005	
界面活性剤（SF-1）	0.05	20

【0201】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0.82	
紫外線吸収剤（UV-1）	0.035	
紫外線吸収剤（UV-2）	0.20	
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0.08	
界面活性剤（SF-1）	0.01	30

【0202】

第七層（保護層）

ゼラチン	0.64	
Ludox AM（商標）（コロイダルシリカ）	0.16	
ポリジメチルシロキサン [DC200（商標）]	0.02	
界面活性剤（SF-2）	0.003	
界面活性剤（SF-13）	0.003	40
界面活性剤 Tergitol 15-S-5（商標）	0.002	
界面活性剤（SF-1）	0.008	
界面活性剤 Aerosol OT（商標）	0.003	

【0203】 以上のようにして試料101を作製した。

【0204】

—試料001の作製—

試料101に対して第三層と第五層の構成を以下のように変更して試料001を作製した 50

。なお、試料のゼラチン総塗設量、総塗布銀量、第五層及び第三層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比は表2に示す。

【0205】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.25 μ m

	0.13	10
ゼラチン	1.10	
マゼンタカプラー（Ma-7）	0.27	
溶媒（リン酸ジブチル）	0.08	
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0.03	
色像安定剤（ST-8）	0.02	
色像安定剤（ST-21）	0.17	
色像安定剤（ST-22）	0.53	20
色素-2	0.007	
界面活性剤（SF-1）	0.023	
塩化カリウム	0.02	
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007	

【0206】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5：5混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.19 μ m

	0.18	30
ゼラチン	1.20	
シアンカプラー（C-1）	0.37	
紫外線吸収剤（UV-2）	0.24	
溶媒（リン酸ジブチル）	0.36	40
溶媒（酢酸2（2-ブトキシエトキシ）エチル）	0.03	
色素-3	0.02	
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0005	
界面活性剤（SF-1）	0.05	

【0207】

—試料102の作製—

試料101に対して第三層と第五層の構成を以下のように変更して試料102を作製した 50

。なお、試料のゼラチン総塗設量、総塗布銀量、第五層及び第三層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比は表 2 に示す。

【0208】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1 : 3 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ $0.25 \mu\text{m}$

。

	0.08	10
ゼラチン	1.25	
マゼンタカプラー（Ma-48）	0.21	
オレイルアルコール	0.33	
色像安定剤（ST-21）	0.04	
色像安定剤（ST-22）	0.28	
色素-2	0.007	
界面活性剤（SF-1）	0.035	20
塩化カリウム	0.02	
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007	

【0209】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5 : 5 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ $0.19 \mu\text{m}$

。

	0.14	30
ゼラチン	1.36	
シアンカプラー（IC-23）	0.30	
紫外線吸収剤（UV-2）	0.36	
セバシン酸ジブチル	0.44	
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0.15	
色素-3	0.02	40
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0005	
界面活性剤（SF-1）	0.05	

【0210】

—試料 103 の作製—

試料 102 に対して第三層の構成を以下のように変更して試料 103 を作製した。なお、試料のゼラチン総塗設量、総塗布銀量、第五層及び第三層の総不揮発性油溶分／ゼラチン比は表 2 に示す。

【0211】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.25 μm

	0.08	
ゼラチン	1.25	
マゼンタカプラー（ExM）	0.15	10
オレイルアルコール	0.55	
色像安定剤（ST-21）	0.04	
色像安定剤（ST-22）	0.28	
色素-2	0.007	
界面活性剤（SF-1）	0.040	
塩化カリウム	0.02	
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007	20

【0212】

一試料101-a～101-d、103-aの作製—

試料101及び103をもとにして、表2に示すようにゼラチン総塗設量と不揮発性油溶分塗設量を変更することで、不揮発性油溶分／ゼラチン比を変更して、試料101-a～101-d、103-aを作製した。尚、不揮発性油溶分量を変更する際は、カプラー以外の添加物を一律に増量した。

【0213】

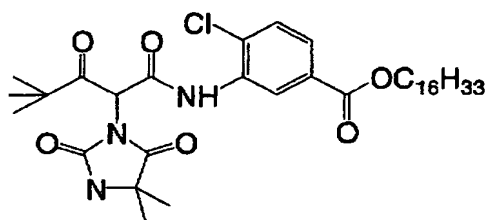
以下、上記各試料で用いた化合物を示す。

【0214】

30

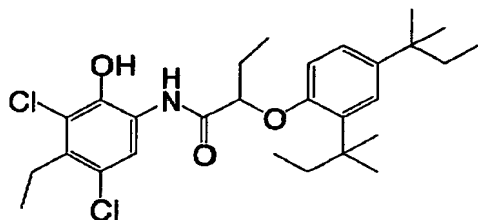
【化37】

Y-1



40

C-1

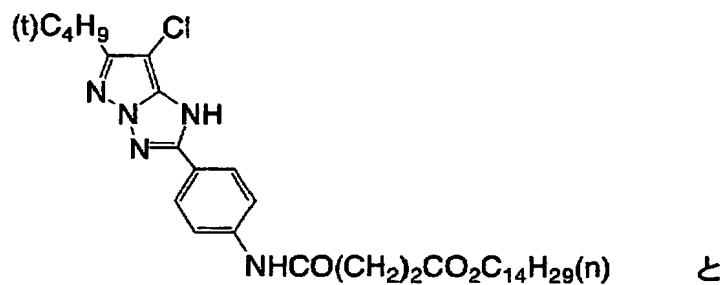


50

【0215】

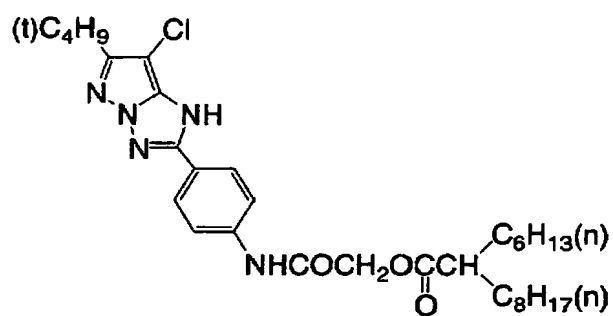
【化38】

(E×M) マゼンタカプラー



10

と



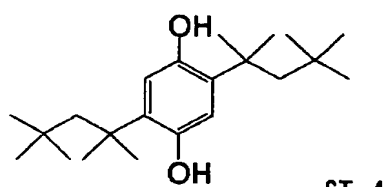
20

50 : 50 混合物 (モル比)

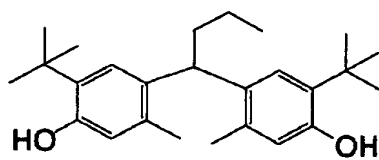
【0216】

【化39】

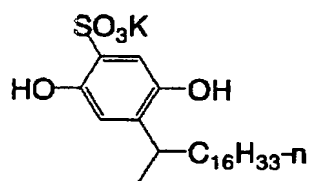
30



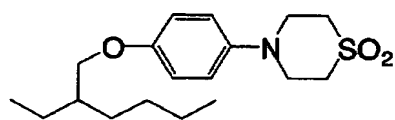
ST-4



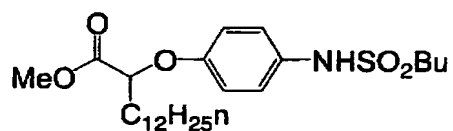
ST-8



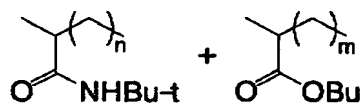
ST-16



ST-21

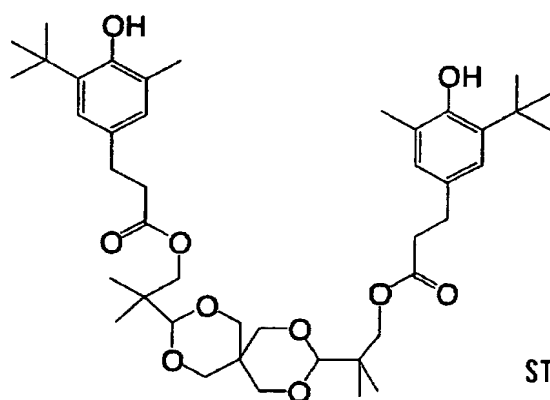


ST-22



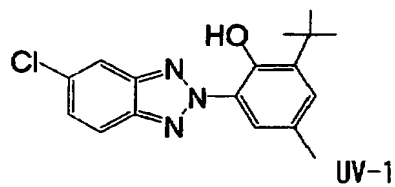
ST-23

n:m 1:1 mw=75-100,000

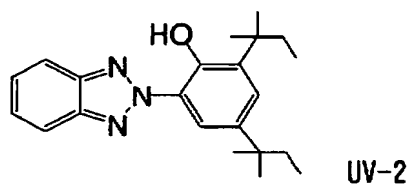


ST-24

【0 2 1 7】
【1 4 0】



UV-1



UV-2

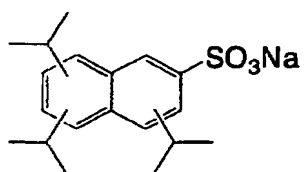
【0 2 1 8】
【1 4 1】

10

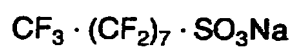
20

30

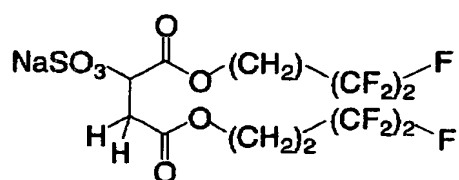
40



SF-1



SF-2



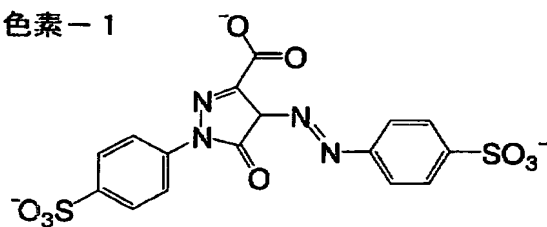
SF-13

10

【0 2 1 9】

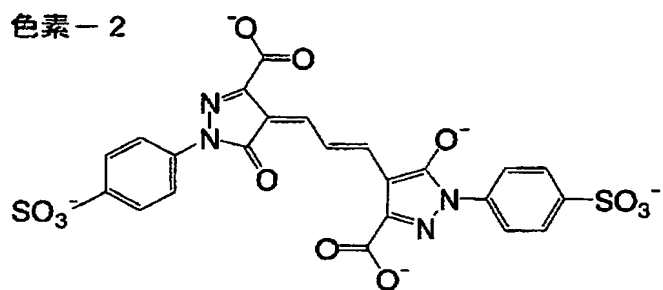
【化 4 2】

色素-1



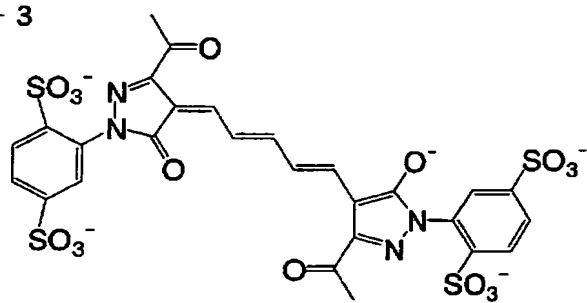
20

色素-2



30

色素-3



40

50

【0220】

(評価1)

以上作製した各試料を、以下のようにして露光を後、現像処理を施し、色滲み評価を行った。結果を表2に示す。

但し、各試料は、現像処理する際の最終処理浴で用いるリンス液（リンス（4））として、表2に従ってカルシウム含有量を次のようにして調整したものを各々用いて処理した。リンス液は、水として下記水質の井戸水をH形強酸性カチオン交換樹脂（三菱化成（株）製、ダイヤイオンSK-1B）とOH型強塩基性アニオン交換樹脂（三菱化成（株）製、ダイヤイオンSA-10A）充てんしたカラムに通水して軟水化处理したものを用い、塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を添加してリンス液としてのカルシウム含有量を 10

【0221】

—水質—

	[イオン交換処理前]	[イオン交換処理後]
pH	6.8	6.8
カルシウムイオン	38mg/L	0.4mg/L
マグネシウムイオン	11mg/L	0.1mg/L
塩素イオン	32mg/L	3.3mg/L
蒸発残留物	185mg/L	20.4mg/L

20

【0222】

—露光・現像処理—

各試料を塗布後25℃-55%RH 10日で保存した後に、127mm幅のロール状に加工し、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フイルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサーフロンティア330を改造した実験処理装置用いて感光材料試料に平均濃度のネガティブフイルムから像様露光を行い、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング処理液を用いた処理を発色現像処理Aとした。その後、Ta値が100となる様に2日間処理した。

30

【0223】

—発色現像処理A—

処理工程	温 度	時 間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45mL
漂白定着	38.0℃	45秒	35mL
リンス（1）	38.0℃	20秒	—
リンス（2）	38.0℃	20秒	—
リンス（3）	**38.0℃	20秒	—
リンス（4）	**38.0℃	30秒	121mL
乾燥	80℃		

40

(注)

* 感光材料1m²あたりの補充量

**富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス（3） 50

に装着し、リンス（３）からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC 50 D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス（４）に供給し、濃縮液はリンス（３）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300 mL／分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調（温度調節）循環させた。リンスは（１）から（４）への4タンク向流方式とした。

【0224】

各処理液の組成は以下の通りである。

【発色現像液】	【タンク液】	【補充液】	
水	800 mL	800 mL	10
蛍光増白剤（FL-1）	2.2 g	5.1 g	
蛍光増白剤（FL-2）	0.35 g	1.75 g	
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g	
ポリエチレングリコール平均分子量300			
	10.0 g	10.0 g	
エチレンジアミン4酢酸	4.0 g	4.0 g	
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.20 g	20
塩化カリウム	10.0 g	—	
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム			
	0.50 g	0.50 g	
ジナトリウム-N,N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン			
	8.5 g	14.0 g	
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）			
）アニリン・3/2硫酸塩・モノハイドレード			30
	4.8 g	14.0 g	
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g	
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL	
pH（25℃、硫酸とKOHで調整）	10.15		

【0225】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/mL)	107 mL	214 mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3 g	16.5 g
エチレンジアミン4酢酸鉄 (III) アンモニウム	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン4酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.5	6.5

10

20

【0226】

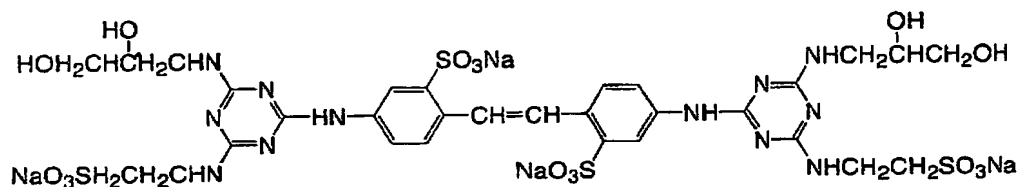
[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
水	1000 mL	1000 mL

【0227】

【化43】

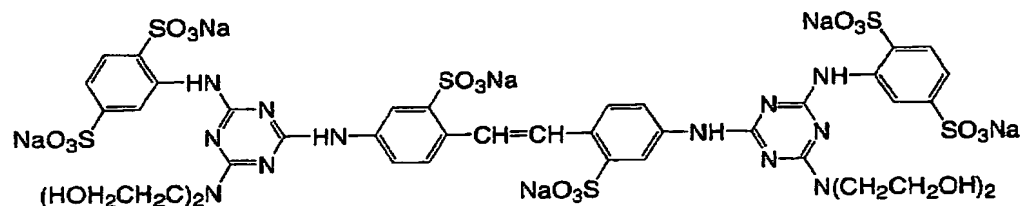
FL-1

30



FL-2

40



【0228】

-色染みの評価方法-

50

空間周波数6サイクルの矩形パターンをAdobe社製フォトショップ用いてbmp形式ファイルで作成した。矩形パターンの入力値は、発色部シアンを(R、G、B)=(0、255、255)、発色部マゼンタを(R、G、B)=(255、0、255)とし、白地部分を(R、G、B)=(255、255、255)とした。上記フロンティア330実験機を通して得た処理済み試料を、ユニオン社製マイクロフォトメーターMPM No. 150濃度測定機を用いてマゼンタ発色濃度を緑色光(545nm、半値巾30nm)アパーチャー面積 $5 \times 200 \mu\text{m}$ で測定し、低濃度側の濃度DL(Fr)を求めた。DLが小さいほど高濃度ベタ中の白ヌケ細線再現性が良好なことを意味する。その試料を80℃70%で30日保存経時しDL(30d)を同様に測定し、保存経時後の濃度変化率 ΔD_m (%)を算出した。

10

式： $\Delta D_m(\%) = DL(30d) / DL(Fr) \times 100$

【0229】

同様に、シアン発色濃度を赤色光(645nm、半値巾30nm)で測定し、低濃度側の濃度DL(Fr)を求めた。80℃70%で30日保存経時しDL(30d)を同様に測定し、保存経時後の濃度変化率 ΔD_c (%)を算出した。

なお、濃度変化率 ΔD_m (%)、 ΔD_c (%)は、保存経時によりDL(30d)値が色滲みを生じた分上昇する。これにより $\Delta D\%$ が100を超えることになる。この値が低いほど、色滲みの程度が少ないことになる。

【0230】

(評価2)

20

以上作製した各試料を、以下のようにして露光を後、現像処理を施し、迅速高生産処理適正について調べた。結果を表2に示す。

但し、各試料は、現像処理する際の最終処理浴で用いるリンス液(リンス(4))として、評価1と同様にカルシウム含有量を調整したものを各々用いて処理した。

【0231】

—露光・現像処理—

各試料は、塗布後25℃-55%RH 10日で保存した後に、上記各試料を127mm幅のロール状に加工し、赤色、緑色、青色に分解するフィルターと20段ウエッジを通して富士写真フイルム社製HIE型感光計でコンデンサーに1000V電圧を掛け、0.0001秒200000ルクス・秒(1x・sec)相当の露光を与え、Xe常用光源露光した。30分25℃55%条件下で30分保存後、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ PP350を改造した実験処理装置を用いて、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング処理液を用いた処理を発色現像処理Bとした。

30

【0232】

—発色現像処理B—

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	15秒	45mL
漂白定着	40.0℃	15秒	35mL
リンス(1)	40.0℃	6秒	—
リンス(2)	40.0℃	6秒	—
リンス(3)**	40.0℃	6秒	—
リンス(4)**	38.0℃	6秒	121mL
乾燥	80.0℃	15秒	

40

50

(注)

* 感光材料 1 m² あたりの補充量

** 富士写真フイルム (株) 製リンスクリーニングシステム RC 50 D ををリンス (3) に装着し、リンス (3) からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール (RC 50 D) へ送る。同槽で送られた透過水はリンス (4) に供給し、濃縮液はリンス (3) に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 50 ~ 300 mL / 分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 10 時間温調 (温度調節) 循環させた。リンスは (1) から (4) への 4 タンク向流方式とした。

【0233】

各処理液の組成は以下の通りである。

10

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
蛍光増白剤 (FL-3)	4.0 g	8.0 g
残色低減剤 (SR-1)	3.0 g	5.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0 g	10.0 g
エチレンジアミン4酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.10 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル)		
アニリン・3/2 硫酸塩・モノハイドレード	7.0 g	19.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	10.25	12.6

20

30

【0234】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/mL)	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン4酢酸鉄 (III) アンモニウム	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン4酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

【0235】

10

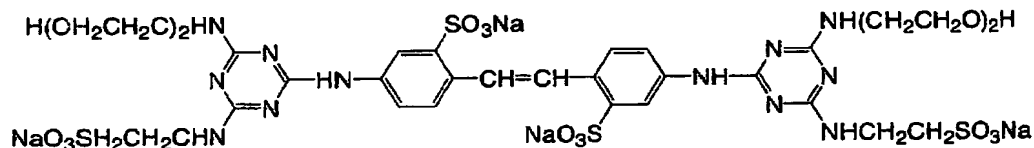
[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
水	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

【0236】

【化44】

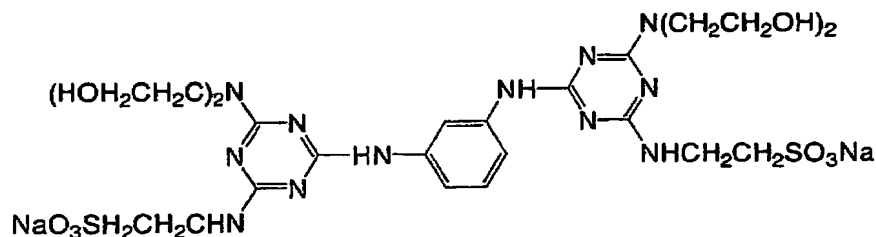
FL-3

20



SR-1

30



40

【0237】

—迅速高生産処理適正の評価方法—

処理された各試料は、X-riteを用いて段露光された各パッチを濃度測定し、イエロー成分濃度D_y、マゼンタ成分濃度D_m、シアン成分濃度D_cを測定し、各測定点の間は

50

補完してセンシトメトリー曲線を作成した。同様に、色分解せずにゼラチン色フィルターで調整することにより、上記発色現像処理Bを通すことで濃度0.7でニュートラルになるようなグレー段露光を行い、発色現像処理Bを行いX-riteで濃度測定し、イエロー成分濃度をDgy、マゼンタ成分濃度をDgm、シアン成分濃度をDgcとした。

【0238】

迅速高生産処理適性の指標として、発色現像処理の線速度を10秒から1秒刻みで30秒まで設定し、Dgy、Dgm、Dgc値のうち、すべての値が最高濃度部で2.0に到達するまでの時間 $t_{2.0}$ を調べた。 $t_{2.0}$ が小さいほど迅速高生産処理適性を有することになる。尚、 $t_{2.0}$ は、実験値から内挿して0.1秒刻みで回帰算出した。

【0239】

【表2】

画像形成No	感光材料					リンス工程 Ca ²⁺ 濃度 (mg/L)	ΔDo (%)	ΔDm (%)	T ₂₀	備考
	試料No.	総塗布量 (g/m ²)	ゼラチン総塗設量 (g/m ²)	第五層油溶分 /ゼラチン比	第三層油溶分 /ゼラチン比					
001-1	001	0.51	6.57	0.85	1.00	20.0	121	141	19.3	比較例
001-2	001	"	"	"	"	10.0	122	140	"	"
001-3	001	"	"	"	"	2.0	120	128	"	"
101-1	101	0.49	6.82	0.88	0.72	20.0	120	139	16.3	"
101-2	101	"	"	"	"	10.0	122	141	"	"
101-3	101	"	"	"	"	2.0	104	107	"	本発明
101-4	101-a	"	"	"	0.82	"	106	110	15.8	"
101-5	101-b	"	"	"	1.00	"	108	111	14.7	"
101-6	101-c	"	7.15	"	0.84	"	108	109	21.1	比較例
101-7	101-d	"	6.42	"	1.23	"	122	152	13.9	"
102-1	102	0.42	6.88	0.92	0.72	"	103	104	"	本発明
102-2	102	"	"	"	"	3.0	105	105	"	"
103-1	103	0.42	"	"	0.82	"	104	106	13.1	"
103-2	103	"	"	"	"	2.0	103	103	"	"
103-3	103-a	"	"	"	0.82	"	103	101	"	"

【0240】

表2の結果から明らかなように、画像形成No. 001-1～001-3と比較すると、リンス工程の最終浴のCa²⁺濃度を低くし、かつ特定のシアンカプラーを用いることで、迅速処理適性を付与しつつ驚くべき色像滲み改良効果が見いだされることがわかる。画像形成No. 101-4及び101-5に示すように、試料として第三層の油溶分/ゼラチン比を変更したものをを用いることで、更なる迅速処理適性を付与できることがわかる。しかし、画像形成No. 101-6で示すように、本願規定外の油溶分/ゼラチン比、ゼラチン塗設量に変更することにより、色像滲みの悪化、乃至は迅速処理適性に悪化を来すことがわかる。また、画像形成No. 101-7においてもマゼンタにじみにおいて本発

10

20

30

40

50

明の効果が低下していることがわかる。画像形成No, 102-1, 2、103-1, 2の結果から、マゼンタカップラーの変更、総塗設銀量の低減により、更に色像滲みと迅速処理適性が良化することがわかる。

【0241】

これら実施例から、本発明の画像形成方法に従って画像を形成することで、迅速高生産性を確保しつつ、色像画像保存性を確保できることに関し予測を超えた優れた効果を奏することがわかる。

【0242】

【発明の効果】

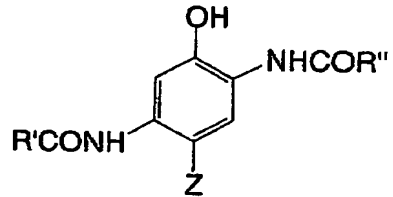
以上、本発明によれば、色純度が優れ、迅速高生産処理適性、処理後色像保存性に優れ、
さらに詳しくは、シアン色純度を良化しつつ、色像形成後保存時の色滲みを抑制する画像
形成方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H016 BC00 BD00 BF02 BK00 BL02 BL04
2H023 CD13 D800

【要約の続き】

一般式 (I A)



(一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカ
ラ一現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。)

【選択図】 なし